

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-328347

(43)Date of publication of application : 27.11.2001

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

B41J 2/01

C09D 11/00

(21)Application number : 2000-083316

(71)Applicant : ASAHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 24.03.2000

(72)Inventor : HONGO TOMOKO

ONO HIROBUMI

MATSUE YUJI

(30)Priority

Priority number : 2000075672 Priority date : 17.03.2000 Priority country : JP

## (54) IMAGE FORMING AGENT SET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an image forming agent set, which is excellent in the fixture to a recording medium, uniformity, water resistance and sharpness of an image and has no fear of clogging due to the coagulation of celluloses at the formation of the image and happens no bleeding at the formation of an color image, and an image forming method, in which the image forming agent set is employed.

SOLUTION: An image forming agent set has an average degree of polymerization (DP) of 100 or less, the fraction of a cellulose I type crystalline component of 0.1 or less and the fraction of a cellulose II type crystalline component of 0.4 or less and is made through the combination of a dispersion (a liquid A) including celluloses having the average particle diameter of constituent cellulose particles of 5  $\mu$ m or less and a dispersion (a liquid B) including a cellulose coagulant, under the condition that either the liquid A or the liquid B includes a coloring material.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The image formation agent set characterized by consisting of combination with the solution or dispersion liquid (B liquid) characterized by providing the following, and containing color material in A liquid or B liquid. Dispersion liquid in which the molar fraction of a cellulose I type crystal component contains [ average degree of polymerization (DP) / the molar fraction of 0.1 or less and Cellulose II type crystal component ] the cellulose whose mean particle diameter of the cellulose particle which is 0.4 or less and is constituted is 5 micrometers or less or less by 100 (A liquid) Cellulose flocculant.

[Claim 2] The image formation agent set according to claim 1 whose cellulose flocculant is a kind of compound chosen from mineral salt, an organic salt, an ionic surfactant, and the water-soluble organic solvent at least.

[Claim 3] The image formation agent set according to claim 1 or 2 characterized by the color material which has two or more A liquid or B liquid containing color material, and is contained in each differing.

[Claim 4] The image formation method characterized by including the process which makes the dispersion liquid (A liquid) containing a cellulose adhere on a record medium, and the process which adheres the solution or dispersion liquid (B liquid) containing a cellulose flocculant on a record medium.

[Claim 5] The image formation method characterized by adhering this mixed liquor on a record medium after mixing the dispersion liquid (A liquid) containing a cellulose, the solution containing a cellulose flocculant, or dispersion liquid (B liquid).

[Claim 6] The image formation method according to claim 4 of making either [ at least ] the solution containing the dispersion liquid (A liquid) and the cellulose flocculant containing a cellulose, or dispersion liquid (B liquid) adhering on a record medium by the ink-jet recording method.

[Claim 7] The image formation method according to claim 5 of making mixed liquor with the dispersion liquid (A liquid) containing a cellulose, the solution containing a cellulose flocculant, or dispersion liquid (B liquid) adhering on a record medium by the ink-jet recording method.

[Claim 8] The image formation method according to claim 6 or 7 that an ink-jet recording method is an ink-jet recording method which makes heat energy act on ink.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the image formation agent set and the image formation method of using it about the technology of acquiring the picture which reduces the so-called color bleeding phenomenon, and has water resistance, the the best for the image formation which especially used the ink-jet recording method which are produced in the case of the image formation to various record media.

[0002]

[Description of the Prior Art] There are various methods among the image formation methods by the water color ink to various paper products, and the ink-jet record method is well used for them especially from high resolution and a high-definition picture being recordable with comparatively cheap equipment at high speed. As an ink constituent used for the ink-jet record method, conventionally, although what made water the principal component and water-soluble high boilers, such as a glycol, contained for the purpose, such as dryness prevention and blinding prevention of a nozzle, in this was used When sufficient fixing nature does not tend to be obtained, an uneven picture tends to occur or it is going to obtain a color picture From the ink of other colors piling up one after another, before the ink of one color is fixed to the recording paper, a color spreads in the boundary portion of the picture of a different color, or it is mixed unevenly (this phenomenon is hereafter called bleeding.). There was a problem that the picture which the resolution fall of a picture etc. should generate and satisfy was not acquired.

[0003] Then, the attempt which is going to solve the above-mentioned problem is made variously until now. In order to acquire the picture by which the method (JP,55-65269,A), the water resistance, and bleeding which add the compound which raises the permeability of a surfactant etc. into ink in order to raise fixing nature were improved, in advance of injection of ink, the method (JP,63-299971,A, JP,5-202328,A, JP,6-106735,A) to which the liquid which makes a picture good beforehand on a record medium is made to adhere is proposed.

[0004] However, when sufficient fixing nature was not obtained, but an uneven picture tended to occur or it was going to obtain a color picture also by these methods, bleeding happened and there was a problem that the picture which the resolution fall of a picture etc. should generate and satisfy was not acquired. Moreover, when applying to an extensive record medium, there was much what ink tends to permeate in a record medium, especially it was not enough for it in respect of resolution. As an attempt which improves the various troubles in the water color ink from such the former, the liquid constituent which made dispersion-medium objects, such as water, distribute a pulverizing cellulose with the cation nature matter to JP,8-72393,A is prepared, and the technology fixed on record media, such as paper, in an order different in the case of printing of this and the ink constituent containing the anionic compound is indicated. To be sure, this method has improved the above-mentioned trouble in that the fixing nature and printing grace to the record-medium top at the time of image formation are raised.

[0005] However, it was inadequate the following point. That is, although it was indispensable to have made a cellulose live together in the cation nature matter and a liquid constituent by the above-mentioned method, having the ion electric charge of minus from the first is known, and the cellulose had the problem of spoiling an aggregate starting jamming of a nozzle if condensation of a cellulose becomes easy to take place by coexistence with the cation nature matter and condensation takes place, and the homogeneity of printing. Moreover, there was also a problem that spoil \*\*\*\*\* in case white degree is high in a such microcrystal cellulose and it is printing, although the mean particle diameter which ground the crystalline cellulose further as a cellulose in this invention, and processed the shape of the shape of a particle and a microcrystal uses the thing 5.0 micrometers or less, i.e., there was no transparent feeling and glossiness fell.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention is excellent in the fixing nature to the record medium of a

picture, homogeneity, water resistance, and \*\*\*\*\*, and there is no blinding fear by condensation of a cellulose on the occasion of image formation, it aims at offering the image formation method using the image formation agent set with which bleeding does not happen in color picture formation, and this image formation agent set.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention persons invent the cellulose dispersing element of transparence - translucence, and have already indicated to WO 99/28350. This cellulose dispersing element has the high performance which is distributed stably and deals in inorganic system particles, such as a metallic oxide besides various hydrophilic compounds, and a silica, or various organic system particles into a drainage system medium. If mineral salt, an organic salt, an ionic surfactant, the water-soluble organic solvent, etc. are added to this cellulose dispersing element, this invention persons The dispersion liquid which form a cellulose floc, find out incorporating color material, such as a pigment and a color, in the floc of a cellulose compulsorily in that case, and contain this cellulose dispersing element further, When the either is made to contain color material and the dispersion liquid containing a cellulose flocculant were made to adhere on a record medium, it finds out that it is possible for fixing nature, water resistance, and the quality of printed character to have improved, and to form the picture by which bleeding nature has been improved, and came to complete this invention.

[0008] Namely, this invention [1] Average degree of polymerization (DP) is 100 or less. The dispersion liquid in which the molar fraction of a cellulose I type crystal component contains the cellulose whose mean particle diameter of the cellulose particle which the molar fraction of 0.1 or less and Cellulose II type crystal component is 0.4 or less, and is constituted is 5 micrometers or less (A liquid), It consists of combination with the solution or dispersion liquid (B liquid) containing a cellulose flocculant. And the image formation agent set characterized by containing color material in A liquid or B liquid, [2] A cellulose flocculant Mineral salt, an organic salt, an ionic surfactant, An image formation agent set given in [1] which is a kind of compound chosen from water-soluble organic solvents at least, [3] [1] characterized by the color material which has two or more A liquid or B liquid containing color material, and is contained in each differing, or an image formation agent set given in [2], [4] The process which makes the dispersion liquid (A liquid) containing a cellulose adhere on a record medium, The image formation method characterized by including the process which adheres the solution or dispersion liquid (B liquid) containing a cellulose flocculant on a record medium, [5] After mixing the dispersion liquid (A liquid) containing a cellulose, the solution containing a cellulose flocculant, or dispersion liquid (B liquid), The image formation method characterized by adhering this mixed liquor on a record medium, [6] The image formation method given in [4] which makes either [ at least ] the solution containing the dispersion liquid (A liquid) and the cellulose flocculant containing a cellulose, or dispersion liquid (B liquid) adhere on a record medium by the ink-jet recording method, [7] The image formation method given in [5] which makes mixed liquor with the dispersion liquid (A liquid) containing a cellulose, the solution containing a cellulose flocculant, or dispersion liquid (B liquid) adhere on a record medium by the ink-jet recording method, [8] [6] whose an ink-jet recording method is an ink-jet recording method which makes heat energy act on ink, or the image formation method given in [7] -- it comes out

[0009] this invention is explained in detail below. The cellulose contained in A liquid of this invention requires that average degree of polymerization (DP) should be 100 or less, and the molar fraction of 0.1 or less and Cellulose II type crystal component should be [ the molar fraction of a cellulose I type crystal component ] 0.4 or less, and the mean particle diameter of the cellulose particle to constitute should be 5 micrometers or less. As for this cellulose, it is desirable to supply as a cellulose dispersing element distributed on the dispersion-medium object acquired by the manufacture method mentioned later. This cellulose dispersing element can also discover the effect as a distributed stabilizing agent of color material, when it has transparency to the extent that it is equal to water-soluble-polymer solution, in being suitable, it can be in the state where the cellulose distributed on the dispersion-medium object highly and A liquid contains color material, such as a pigment or a color.

[0010] Moreover, if the solution or dispersion liquid containing a cellulose flocculant is added, the cellulose used by this invention will incorporate and condense color material, and will tend to form the coat which continued after dryness. Since this coat-ized cellulose makes a record intermediation body surface fix color material more firmly, the image formation agent set of this invention using this cellulose may discover the high fixing nature to a record medium, water resistance, and scratch-proof nature compared with the image formation agent which used the crystalline cellulose (MCC) and the microfibril-ized cellulose (MFC).

[0011] Since a spherical particle has having the structure of the shape of a fibril connected in the shape of a rosary, and a very big particle surface area so that it may mention later, the thing which is easy to incorporate this color material and which is easy to form the coat which continued after dryness presumes what is depended on degree of dispersion of color material being higher than the crystalline cellulose which has an upright cylindrical configuration, or its pulverizing ghost. The molar fraction (chiI and chiII) of the average degree of polymerization (DP) of the cellulose

used as an indispensable component in this invention, Cellulose I, and Cellulose II type crystal component and the mean particle diameter were computed in the following procedure.

[0012] In the wide angle X diffraction view which the molar fraction ( $chiI$ ) of a cellulose I type crystal component ground to powder the dryness cellulose sample obtained by drying a cellulose dispersing element, fabricated it to the tablet, and was acquired by the reflection method by line source CuKalpha. The value calculated by following the (1) formula was used from the absolute peak intensity  $h0$  in  $2\theta=15.0$  degree which belongs to the field (110) peak of a cellulose I type crystal, and the peak intensity  $h1$  from the base line in this spacing. Similarly the molar fraction ( $chiII$ ) of Cellulose II type crystal component In the wide angle X diffraction view which ground the dryness cellulose sample to powder, fabricated to the tablet, and was acquired by the reflection method by line source CuKalpha a cellulose -- II -- type -- a crystal -- a field (110) -- a peak -- belonging -- having -- two --  $\theta$  -- = --  $12.6$  -- degree -- it can set -- absolute -- peak intensity --  $h$  -- zero -- \* -- this -- a spacing -- it can set -- the base line -- from -- peak intensity --  $h$  -- one -- \* -- from -- the following -- (two) -- a formula -- asking -- having -- a value -- having used .

$$chiI=h1/h0 \quad (1)$$

$$chiII=h1*/h0* \quad (2)$$

The \*\* type view which asks drawing 1 for  $chiI$  and  $chiII$  is shown. In addition, it dried with meanses, such as a reduced-pressure-drying method, and the cellulose sample was made into the dryness cellulose sample.

[0013] The average degree of polymerization (DP) specified by this invention measured the specific viscosity of the thin cellulose solution which dissolved the above-mentioned dryness cellulose sample in KADOKISEN with the Ubbelohde viscometer (25 degrees C), and the value computed by the following viscosity formula (3) and the conversion formula (4) from the limiting viscosity number [ $\eta$ ] was used for it.

$$[\eta] = 3.85 \times 10^{-2} \times MW^{0.76} \quad (3)$$

$$DP = MW/162 \quad (4)$$

[0014] The mean particle diameter of the cellulose constituted in the dispersion liquid (A liquid) containing the cellulose of this invention is a mean particle diameter measured and called for by the laser diffraction formula particle-size-distribution measuring device (Horiba Make and a laser diffraction / dispersion formula particle-size-distribution measuring device LA-920; minimum detection value are 0.02 micrometers). Where the meeting between the particles in a distributed medium is cut as much as possible, in order to measure a particle diameter, the sample was prepared at the following process. After diluting a cellulose dispersing element with water so that cellulose concentration may become about 0.5% of the weight, a blender with the capacity of 15000 or more rpm of rotational speed performs mixed processing for 10 minutes, and uniform suspension is made. Subsequently, after supplying the moisture powder sample obtained for 30 minutes by ultrasonication to this suspension to the cell of a particle-size-distribution measuring device and ultrasonication again (for 3 minutes), the particle size distribution was measured.

[0015] The average degree of polymerization (DP) of the cellulose used by this invention is 50 or less preferably 100 or less. When DP exceeds 100, it is difficult for a dispersion-medium object to obtain the cellulose dispersing element distributed highly. The cellulose furthermore used by this invention is a cellulose dispersing element insoluble in water, and, as for DP, it is desirable that it is 20 or more. Moreover, the amount of cellulose I type crystal components ( $chiI$ ) is 0.06 or less preferably 0.1 or less, and, as for the cellulose of this invention, it is desirable for the amount of Cellulose II type crystal components ( $chiII$ ) to be 0.3 or less low crystallinity preferably 0.4 or less. The molar fraction of the crystal component of the cellulose of this invention can make (the sum with  $chiC$ , i.e.,  $chiI$ , and  $chiII$ ) even the value almost near zero. The function as a stabilizing agent falls at the same time the function of a viscous manifestation falls extremely, since the interaction force between the cellulose particles in the inside of a distributed medium becomes low as for the cellulose to which  $chiII$  exceeds 0.4 or  $chiI$  exceeds 0.1. The manifestation of thixotropy nature of the image formation agent which blended this is also inadequate. Moreover, since white degree increases, the transparency of printing and \*\*\*\*\* fall.

[0016] Furthermore, 5 micrometers or less of 3.5 micrometers or less of mean particle diameters of the cellulose constituted in the dispersion liquid containing the cellulose of this invention are 1 micrometer or less still more preferably preferably by the above-mentioned measuring method. The minimum of a mean particle diameter can be set to about 0.02 micrometers near the minimum-limit-of-detection value of the measuring method which this invention specifies. The homogeneity of printing is also lost at the same time functions, such as a viscous manifestation and stabilization in A liquid of an image formation agent, will fall extremely, if it exceeds 5 micrometers.

[0017] The mean particle diameter of the cellulose which is said by this invention and to constitute means the size of "a breadth (diameter)" in which the cellulose at the time of making it decentralize with meanses, such as an ultrasonic wave, as minutely as possible has the minute gel object of the cellulose which is among a distributed medium, meets isotropic and is distributed according to the measuring method of the mean particle diameter of this invention in the dispersion liquid containing a cellulose. Such handling shows that the gestalt in which the cellulose of this invention

exists in a distributed medium differs from the gestalt in which cellulose particles, such as an existing microcrystal cellulose (MCC), an existing minute fibrillation cellulose (MFC), etc., exist in suspension clearly.

[0018] The celluloses of this invention in a distributed medium differ in the existing cellulose, for example, MCC etc., and in observation by the optical microscope, they have the structure highly distributed in the distributed medium, so that a particle cannot check clearly. Furthermore, the cellulose of this invention has the structure of the shape of a fibril which the spherical particle with a diameter of about 0.01 micrometers (10nm) connected in the shape of a rosary. It is presumed that such the detailed structure carries out the confounding of the cellulose of this invention contained in a distributed medium innumerable, it constitutes the network-structure object, meets in a certain limited size, and exists as micro gel.

[0019] The cellulose of this invention in such a distributed medium has very high meeting nature, and the size of a "breadth" changes with the cutting degrees of a meeting state. For example, if the mean particle diameter of the cellulose of this invention is measured to being measured by about hundreds of micrometers by the mean-particle-diameter measuring method which specifies the same sample by this invention when a sample [ having put for a long time ] is measured without ultrasonication, a mean particle diameter will be measured by 5 micrometers or less. This is a proof to which the cellulose with a small particle size is meeting very highly in the constituent of this invention. In the dispersion liquid of MCC or a minute fibrillation cellulose (MFC), change of an extreme mean particle diameter which was illustrated is not usually observed.

[0020] In the dispersion liquid (A liquid) containing the cellulose of this invention, various constituents distribute uniformly and stably and hold viscosity stably to change of various temperature environment. even if the dispersion-liquid A liquid containing the cellulose of this invention contains color material -- not containing -- \*\* -- although not mattering, it is presumed to be the factor which discovers the picture property which is excellent when this applies as an undiluted solution of image formation that this A liquid has the operation effects, such as the outstanding thickening nature which the conventional detailed-sized cellulose cannot reach, thixotropy nature, distributed stability, water retention, and transparency For example, when transparent, \*\*\*\*\* in the case of printing is secured. Moreover, since the cellulose dispersing element used for this invention has high water retention, it also has the effect which prevents dryness of the dispersion liquid containing this. Evaporation of the water which is the main solvent of dispersion liquid is prevented, and it contributes to prevention of nozzle-proof plugging. Furthermore, compatibility with the water which is the principal component of a solvent is raised, and redispersible improves. The re-distribution said here means that re-distribute and a hardening-by-drying object distributes with the moisture like origin in remelting or constituents which were solidified, such as color material, when water evaporated and dries and A liquid of an image formation agent is supplied from after [ the ]. Furthermore, since the cellulose which is the same component as paper is contained in dispersion liquid in case it records on paper using the image formation agent set of this invention, the extremely excellent fixing nature is discovered.

[0021] Furthermore, as for the dispersion liquid (A liquid) containing the cellulose of this invention, it is desirable to contain the cellulose mentioned above 0.05 to 5% of the weight to the total weight of dispersion liquid. The dispersion liquid (A liquid) of a uniform character can be suitably given as it is this within the limits. Although what is necessary is just to determine proper composition according to the purpose of use or a system by 0.05 - 5% of the weight of within the limits fundamentally since it depends for viscosity etc. on the content of a constituent greatly, it is 0.2 - 1.5% of the weight of a range still more preferably 0.1 to 2% of the weight preferably. Viscosity tends to become high and the dispersion liquid which contained the cellulose of this invention exceeding 5 % of the weight cannot do the optimal regurgitation easily. Moreover, it becomes [ remelting nature is inferior and ] easy to generate blinding and is not desirable. Moreover, when the dispersion liquid containing less than 0.05% of the weight of the cellulose are used, The manifestation of the effect containing the cellulose of this invention is not enough. by this invention [ most important ] While there is an inclination for the improvement in a performance which incorporation of the color material to the floc formed by mixture with a cellulose and a cellulose coagulant cannot be performed fully easily, and is made into the purpose not to be obtained, the function of regulation of viscosity, such as fitness as an image formation agent and a thixotropy, decreases remarkably, and it is not desirable.

[0022] the cellulose in this invention does not fall [ tend ] and have the water resistance of a printing object, and desirable scratch-proof nature, although it has the effect which acts also as a binder to the record medium of a pigment, and raises the water resistance of printing, and scratch-proof nature when using a pigment as a color material, also in this case when turning around the 0.05 above-mentioned % of the weight the bottom By controlling concentration within the limits of the above-mentioned cellulose concentration, the dispersion liquid (A liquid) containing the cellulose of this invention have thixotropy nature. For example, since the printing layer printed gradually originates immediately after the regurgitation at thixotropy nature and becomes hyperviscosity extremely when it is used as ink for ink jets, it can also prevent the color material contained in each printing layer carrying out counter diffusion, and



mixing each other. Furthermore, the transparency of the dispersion liquid which used this cellulose originates in a high thing, and the cellulose of this invention can form the picture which was excellent in the point of the uniform dispersibility of a particle, and the \*\*\*\*\* of a printing side in the dispersion liquid using this as compared with the case where the conventional cellulose is added.

[0023] Both A liquid and B liquid of an image formation agent set in this invention need to be a uniform constituent. When the uniform state of saying here puts this at 20 degrees C for 24 hours after preparing dispersion liquid by various mixed processings, it means the state where separation of combination components or condensation of sedimentation or a combination component do not take place at all. Here, it can check visually about dispersion liquid after putting about separation and sedimentation. Moreover, the existence of condensation is in the state developed so that a part of dispersion liquid might be extracted and extended on a transparent glass plate, and is judged visually. In this case, separation of a component is observed or it judges that that to which condensation has taken place is in an uneven state. For example, although it is observed in a certain kind of distributed constituent as neither separation nor sedimentation has taken place if it glances after carrying out after [ mixed processing ] fixed time progress, if contents are inspected, by condensation of a combination component etc., partial gelling may advance and the uneven character may be caused. Since such dispersion liquid cannot achieve the function as expected dispersion liquid that distribute color material, such as a pigment, uniformly and a prolonged distribution state does not change, they are not desirable.

[0024] In this invention, when color material is included in A liquid, since a cellulose contains many hydroxyl groups in a chain skeleton, to various constituents, such as color material, depending on hydrogen bond or the case, it has an interaction through Van der Waals force strongly, forms a protective layer in the form which encloses color material etc., and forms a kind of protective colloid. That in which is made to stabilize a system and it deals by this, without causing condensation is presumed. Not only a hydrophilic property but the advanced distributed stability of the various components which have a canal-property is attained by this effect. If it takes into consideration that various hydrophobic functional agents are added in many cases in order to raise the product property of a dispersed-system constituent, the cellulose used by this invention which is rich in amphipatic property can be applied in extensive combination composition, and is very useful. It is a mode especially desirable as described above, when the dispersibility or dissolution stability of color material increases, the mothball stability of blend [ with the dispersion liquid (A liquid) containing the cellulose of this invention / color material ] of an image formation agent set improves and uniform printing is performed.

[0025] Moreover, the cellulose dispersing element which can be preferably used as a raw material of this invention and which is obtained by the below-mentioned manufacture method can play a role of a distributed stabilizer of color material, such as an usable outstanding pigment, in extensive pH field. Especially pH can offer suitable dispersion liquid in 3-11. For example, in case pigments, such as carbon black which shows the acescence (pH=3-4) in A liquid, are used as a color material, very ideal dispersion liquid (A liquid) can be offered with the property which this cellulose dispersing element has.

[0026] Moreover, it has the property that the cellulose dispersing element preferably used in this invention has few temperature changes of a rheology property, and, probably originates in this property, and distribution of this invention is a 100-degree C temperature requirement from the room temperature which is anticipated-use temperature, and its viscosity change is very small. When it seems that this property makes heat energy act on the recording method of an ink jet, it can prevent the fall of the record liquid viscosity accompanying a temperature rise, and is very effective. The dispersion liquid (A liquid) containing a cellulose, the solution containing a cellulose flocculant, or dispersion liquid (B liquid) can be made to contain the color material used for this invention. This color material is classified by a pigment system and the color system.

[0027] Especially the pigment used by this invention is not limited, and if compatibility with the water which is the main solvent is good, it can be used. For example, as a pigment for black and white, organic pigments, such as metals, such as carbon black, such as furnace black, lamp black, acetylene black, and channel black, or copper, iron, and titanium oxide, and an aniline black, are mentioned. Furthermore, as a pigment for colors, they are a phthalocyanine system, an anthraquinone system, a dioxazine system, a Quinacridone system, a Quinacridone quinone system, an anthra pyrimidine system, an anthanthrone system, an indan SURON system, a flavan SURON system, a perylene system, peri non \*\*, a diketo pyrrolo pyrrole system, a kino FUTARON system, and an indigo system. A thioindigo system, an isoindolinone system, an iso indoline system, a Benz imidazolone system, an azo system pigment, a lake pigment, Processing pigments, such as graft carbon which processed the pigment front face by the resin etc., can also be used.

[0028] All colors, such as direct dye known conventionally, acid dye, the food color, basic dye, and a fluorescence nature color, can be used also about a color. For example, as direct dye, as acid dye, an azo system, an anthraquinone system, a triphenylmethane-color system, a xanthene system, etc. are mentioned, and a benzidine system, a stilbene

system, a polyazo system, etc. are mentioned for monoazo, a xanthene system, a triphenylmethane-color system, an indigo system, etc. as the food color. As basic dye, the Trier RUMETAN system, a methine system, an azo system, an AZAMECHIN system, an anthraquinone system, an azine system, a diaryl methane system, a xanthene system, a thiazin system, etc. are mentioned. Color material is independent, or can be combined two or more sorts and can be used.

[0029] Especially in the image formation of a color, two or more dispersion liquid (A liquid or B liquid) containing color material can be prepared, and these can be arranged in parallel and used. For example, it is parallel and the dispersion liquid which contain respectively yellow, a Magenta, cyanogen, the dispersion liquid that contain the color material of black respectively, or the color material of the kind beyond it can also be used. As a pigment used as yellow, for example C. I. Pigment Yellow 1, C. I. Pigment Yellow 2, C. I. Pigment Yellow 3, C. I. Pigment Yellow 13, and C. I. Pigment Yellow 16 and C. I. Pigment Yellow 83 grade are mentioned and is used as a Magenta. For example, C. I. Pigment Red 5, C. I. Pigment Red 7, C. I. Pigment Red 12, and C. I. Pigment Red 48 (calcium), C. I. Pigment Red 48(Mn), C. I. Pigment Red 57 (calcium), C. as a pigment which I. Pigment Red 112 and C. I. Pigment Red 122 grade are mentioned, and is used for the ink of cyanogen. For example C. I. Pigment Blue 1, C. I. Pigment Blue 2, C. I. Pigment Blue 3, C. I. Pigment Blue 15:3, C. I. Pigment Blue 16, and C. I. Pigment Blue 22, C. I. Vat Blue 4, and C. I. V at Blue 6 grade are mentioned, it is not restricted to these.

[0030] Although the additions of color material differ according to the purpose, it is desirable that it is 0.5 - 30% of the weight of a range to the total weight of A liquid or B liquid, and it is still more desirable in it being 2 - 12 % of the weight. When it exceeded 30 % of the weight and being saved at a long period of time, a pigment and a color deposit, and it is got blocked in a nib, and becomes easy to cause poor writing. At less than 0.5 % of the weight, since the hue when coloring becoming weak and writing to paper is not clear anymore, it is not desirable. Moreover, when using a pigment as a color material, as for particle size, it is desirable that it is 0.005-25 micrometers, and it is more desirable that it is the particle size of 1 micrometer or less.

[0031] It is desirable to use an aqueous medium like the mixture of water or water, and at least one water-soluble organic solvent for the reasons of that it is hypoviscosity, to excel in safety, that handling is easy, that cost is cheap, there being no odor as a dispersion-medium object of the dispersion liquid (A liquid) containing the cellulose of this invention. Since a cellulose has the inclination condensed with an ionic compound, it is [ the water used by this invention ] desirable to use deionized water, such as not the common water containing various ion but distilled water and ion exchange water.

[0032] As a water-soluble organic solvent here, for example, amides, such as a dimethylformamide and a dimethylacetamide Ether, such as ketones, such as an acetone, a tetrahydrofuran, and a dioxane, Polyalkylene glycols, such as a polyethylene glycol and a polypropylene glycol Ethylene glycol, a propylene glycol, a diethylene glycol, A butylene glycol, a triethylene glycol, 1 and 2, 6-hexane triol, Alkylene glycol, such as a thiodiglycol, a hexylene glycol, and a diethylene glycol An ethylene glycol methyl ether, the diethylene-glycol monomethyl ether, The low-grade alkyl ether of polyhydric alcohol, such as the triethylene-glycol monomethyl ether and a methyl cellosolve Ethanol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, isobutyl alcohol, The esterification object of the alcoholic system compound of these series besides alcohols, such as a glycerol, and also a N-methyl-2-pyrrolidone, 1, 3-dimethyl-imidazolidinone, a triethanolamine, a sulfolane, a dimethyl SARUHOKI side, etc. can be mentioned.

[0033] Although there is especially no limit about the content of the above-mentioned water-soluble organic solvent, it is desirable to add in the range which bleeding of printing does not produce at 0.5 - 50 or less % of the weight to the total weight of A liquid of an image formation agent set or B liquid. When adding the water-soluble organic solvent as a medium of A liquid especially, the cellulose which is one of the components is important also for being the addition of the grade which does not cause remarkable condensation. For example, when using ethanol as a water-soluble organic solvent, it is desirable that it is 30 or less % of the weight to the total weight of A liquid. When the ratio occupied in all the liquid of the water-soluble organic solvent generally exceeds 50 % of the weight, it is because the advantage of an image formation agent being aqueous in respect of safety, cost, an odor, etc. is lost. At less than 0.5 % of the weight, the manifestation of the function by addition of the water-soluble organic solvent is not expected. These water-soluble organic solvents contribute to properties, such as improvement in blinding prevention of a regurgitation nozzle, quick-drying grant, the water resistance of a printing object, scuff resistance, and mothball stability. It is more specifically monovalent alcohol of high volatility, such as ethanol, an isopropanol, and an isobutanol, for the purpose of the improvement in wettability of improvement in a drying property and fixing nature, an ink-jet head, and an image formation agent feeder current way. The water-soluble organic solvent which is further excellent in the water solubility of alcohols of comparatively low volatility, such as a hexanol, a heptanol, and an octanol, etc. can be mixed in water, and it can use as a medium of an image formation agent. It is desirable that it is the range of the addition of the water-soluble organic solvent which also showed these additions previously.



[0034] Moreover, in order to raise further improvement in the fixing nature to a record-medium top, water resistance, and membrane formation nature, you may add a well-known hydrophilic macromolecule in A liquid. As a hydrophilic macromolecule, protein, such as gelatin and albumin, gum arabic, Glucosides, such as natural rubber, such as a tragacanth gum, and a saponin, a methyl cellulose, Cellulosics, such as a carboxyl cellulose and a hydroxymethyl cellulose, Naturally-occurring polymers, such as a ligninsulfonic-acid salt and a shellac, a polyacrylate, The salt of a styrene-acrylic-acid copolymerization object, the salt of a vinyl naphthalene-acrylic-acid copolymerization object, The salt of a styrene-maleic-acid copolymerization object, the salt of a vinyl naphthalene-maleic-acid copolymerization object, Anionic macromolecules and polyvinyl alcohol, such as a salt of beta-naphthalene sulfonic-acid formalin condensate, and phosphate, Nonion nature macromolecules, such as a polyvinyl pyrrolidone and a polyethylene glycol, The ARUKI roll amine salt macromolecule of the polyfunctional polymer which has anionic and Nonion nature, As macromolecule additives, such as a macromolecule copolymer, and a surfactant, in addition, fatty-acid salts, Anionic surfactants, such as higher-alcohol sulfate salts, liquid fatty-oil sulfate salts, and alkylaryl sulfonates, There are Nonion nature surfactants, such as polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl ester, sorbitan alkyl ester, and polyoxyethylene sorbitan alkyl ester, and these one sort or two sorts or more can be used, choosing them suitably. However, the addition of these hydrophilic-properties macromolecule is added in the range in which the homogeneity of the dispersion liquid (A liquid) which add this hydrophilic macromolecule is held. Although the addition changes with hydrophilic macromolecules to be used, it is desirable that it is 0.1 - 20% of the weight of a range to the total weight of the dispersion liquid (A liquid) which generally contain a cellulose.

[0035] In addition, a benzoic acid, a dichlorophen, a hexachlorophene, a sorbic acid, Para hydroxybenzoic-acid ester, ethylenediaminetetraacetic acid, a benzotriazol, etc. can be included in A liquid containing a cellulose if needed for the purpose of pH modifiers, such as an organic amine, ammonia, a potassium dihydrogenphosphate, and a sodium dihydrogenphosphate, antifungal, and rust prevention. In this invention, although the cellulose contained in A liquid has the outstanding distributed stability, it forms a floc by contact in B liquid. Specifically, a cellulose condenses the solution or dispersion liquid (B liquid) containing the salt compound more than predetermined concentration, an ionic surfactant, and the water-soluble organic solvent by making A liquid contact.

[0036] The solution or dispersion liquid (B liquid) which mainly contains a cellulose flocculant in below is described. It is desirable that it is the solution which mixed water or the water-soluble organic solvent like A liquid about the medium of B liquid especially. About the content of the water-soluble organic solvent, it can add in 0.5 - 100% of the weight of the range to the total weight of B liquid. When using the water-soluble organic solvent as a cellulose flocculant, a suitable result may be obtained by the medium which does not contain water.

[0037] Furthermore, in blending with B liquid the color material which does not dissolve in media, such as a pigment, in order to raise the distributed stability of color material, the same well-known hydrophilic macromolecule is added with having used with A liquid. This hydrophilic macromolecule can also be added in order to raise the fixing nature of the color material to a record-medium top, water resistance, and membrane formation nature. In addition, same pH modifier, an antifungal agent, and a rust-proofer can be suitably added with having used with A liquid if needed. A salt compound, an ionic surfactant, and the water-soluble organic solvent are mixed as a cellulose flocculant in B liquid, and it can mix at least one sort of compounds among these.

[0038] Although mineral salt and an organic salt are contained in a salt compound, as mineral salt, the halogenated compound of alkali metal, the halogenated compound of alkaline earth metal, the halogenated compound of rare earth elements, the halogenated compound of platinum group metals, the sulfate of alkali metal, the sulfate of alkaline earth metal, the sulfate of rare earth elements, the sulfate of platinum group metals, the carbonate of alkali metal, the carbonate of alkaline earth metal, the carbonate of platinum group metals, etc. are mentioned. However, for a certain reason, when using a salt compound as a cellulose flocculant, when problems to a metal, such as corrosive, also have the device of using a salt atmosphere high metallic material for the head and regurgitation line of an ink-jet recording device, they are more desirable.

[0039] As an organic salt, on the compound of the 1st class, the 2nd class, and a tertiary amine salt type, and a concrete target, a lauryl amine, Hydrochlorides, such as a coconut amine, a stearyl amine, and a rosin amine, acetate, etc.; A quarternary-ammonium-salt type compound, Specifically Lauryl trimethylammonium chloride, lauryl benzyl trimethyl chloride, Lauryldimethyl benzyl ammoniumchloride, benzyl tributyl ammoniumchloride, On a pyridinium-salt type compound and a concrete target Benzalkonium chloride etc.; Cetyl pyridinium chloride, Cetyl pyridinium star's picture etc.; dihydroxyethyl stearyl amine etc. is mentioned to the ethylene oxide addition product of; high-class alkylamines, such as 2-heptadecenyl-hydroxyethyl imidazoline, and a concrete target at an imidazoline type cation nature compound and a concrete target.

[0040] Although anything will be suitably used as a salt compound if it is the salt compound of molecular weight 50-1,000, in this invention, the salt compound of the low molecular weight of molecular weight 50-700 is used still more

preferably. When larger [ when molecular weight is smaller than 50 the waterproof improvement effect is small, and ] than 1 000, there is an inclination of a coloring nature fall depending on the kind of color, and it is not desirable. As an amount of these components contained in the solution containing a cellulose flocculant, or dispersion liquid (B liquid), to the total weight of B liquid, although the content of a salt compound has 10-4 - 10 desirable % of the weight and is 10-3 - 5% of the weight of a range more preferably, it needs to determine the optimal addition according to composition of B liquid etc. If it exceeds 10 % of the weight, the water resistance of a printing object will tend to fall, and at less than 10 to 4 % of the weight, condensation does not fully advance, but suppression of bleeding is inadequate, and since the edge sharpness of a picture tends to fall, it is not conversely desirable.

[0041] An anionic surfactant, a cation nature surfactant, and both ionic surfactants are contained in the ionic surfactant used by this invention. Since the condensation facilitatory effect over a cellulose is weak, the amount matter of macromolecules, such as a polyelectrolyte, is not included in a cellulose flocculant. What is used generally [ a carboxylate type, a sulfate type, a sulfonate type, a phosphoric-ester type, etc. ] as an example of an anionic surfactant is mentioned. As a cation nature surfactant, the 1st class, the 2nd class and a tertiary amine salt type, a pyridinium-salt type, etc. are mentioned.

[0042] Furthermore, in this invention, the amphoteric surface active agent which shows anionic or cation nature in a certain pH field can also be used. More specifically, it is an amino acid type amphoteric surface active agent;  $R-NH-CH_2-CH_2-COOH$  type compound.; Specifically, the compound of a betaine mold, the amphoteric surface active agent which are a sulfate type besides carboxylate type amphoteric surface active agents, such as a stearyl dimethyl betaine and a lauryl dihydroxyethyl betaine, a sulfonic-acid type, a phosphoric-ester type, etc. are mentioned. Of course, it is necessary to take which method of whether B liquid is adjusted so that it may be set to pH below the isoelectric point, in making it act as cation nature so that it may be set to pH beyond the isoelectric point, in making it act as anionic, when using these amphoteric surface active agents, or to adjust so that it may be set to pH of beyond this isoelectric point or the following when it mixes with A liquid on a record medium. The compound which can be used by this invention cannot be overemphasized by necessarily not being limited to these.

[0043] To the total weight of B liquid, although the content of the ionic surfactant contained in the solution containing the cellulose flocculant of this invention or dispersion liquid (B liquid) is a range with 0.05 - 20 suitable % of the weight and is 0.5 - 5% of the weight of a range more preferably, it needs to determine the optimal range with the combination of the matter used respectively. If it exceeds 20 % of the weight, the water resistance of a printing object will tend to fall, and since less than 0.05 % of the weight of condensation is conversely insufficient, suppression of bleeding is inadequate, and since the edge sharpness of a picture tends to fall, it is not desirable.

[0044] As a water-soluble organic solvent furthermore contained as a cellulose flocculant in B liquid, an acetonitrile besides ketones, such as monovalent alcohol of high volatility, such as ethanol, propanol, and a butanol, an acetone, and a methyl ethyl ketone, and the cellosolves which are represented by the methyl cellosolve etc. is specifically mentioned. Preferably, suitable image formation can be carried out after image formation with the boiling point in the ordinary pressure which may be dried promptly being a low-boiling point compound 100 degrees C or less. After giving as a liquid on a record medium, a vapor rate is quick and \*\* which raises quick-drying and the fixing nature to a record-medium top is made. As an amount of these components in B liquid, 2 - 100 % of the weight is a suitable range to B \*\*\*\* weight. Less than 2 % of the weight of the capacity to make a cellulose condense is insufficient. The amount of the water-soluble organic solvent as a cellulose flocculant in B liquid is [ above-mentioned / which causes condensation in combination with selected A liquid ] within the limits, and is determined suitably.

[0045] It is considered to originate in a salting out effect or the dehydration sum effect that a cellulose dispersing element condenses with these compounds. The solution or dispersion liquid (B liquid) containing the flocculant of the dispersion liquid (A liquid) containing a cellulose, and a cellulose (It corrects, among those a color or a pigment is included in one side as a color material.) from -- by the salt compound, ionic surfactant, or solution organic solvent contained in B liquid, if A liquid and B liquid are mixed in the position which permeated the record-medium top or the record medium using the becoming image formation agent set The cellulose which is distributing in A liquid causes condensation by the salting out effect or the dehydration sum effect, and starts separation from a solution phase. It condenses in the form where the color or pigment as a color material in dispersion liquid was incorporated, in that case. In this case, since the size of a floc to produce is 5 micrometers or more, it is hard coming to enter the crevice between the fiber of the recording paper. Consequently, it would detach by solid-liquid, only a liquid portion will sink into record Kaminaka, and it is presumed that improvement in printing grace and coexistence on a fixing disposition are achieved.

[0046] Since the viscosity of the cellulose floc which incorporated and condensed simultaneously the color and pigment which are color material became very large and it did not move with the movement of a solvent object, though the adjoining dot was formed by unique color material like [ at the time of the conventional full color image formation

mentioned above ], as it was not mixed mutually, it is presumed that bleeding does not happen, either. Moreover, this cellulose floc is essentially water-insoluble nature, and the cellulose coat with which color material was incorporated by the cellulose is formed, and the water resistance of the formed picture will become good from water being excellent in a sex soon, as for this cellulose coat.

[0047] Although characterized by the image formation method of this invention including the process which makes the dispersion liquid (A liquid) containing the above-mentioned cellulose adhere to the image formation field on a record medium, and the process which adheres the dispersion liquid (B liquid) containing a cellulose flocculant to the image formation field on a record medium, the image formation field as used in the field of this invention is a field where the dot of an image formation agent adheres. As long as the dispersion liquid (A liquid) which contain the cellulose dispersing element of said this invention as the image formation method of this invention, the solution containing a cellulose flocculant, or dispersion liquid (B liquid) will be in the state of living together in record-medium superiors, which method may be used, therefore it does not matter even if it gives any of A liquid and B liquid on a record medium previously. Moreover, although it is not restricted especially about time after making A liquid adhere to a record medium until it makes B liquid adhere on a record medium when A liquid is made to adhere to a record medium previously, it is desirable to make ink adhere on a record medium within simultaneous or several seconds mostly. Moreover, it can also give on a record medium after mixing A liquid and B liquid.

[0048] Especially as a record medium used for the above-mentioned image formation method, it is not limited and not only record forms, such as a copy paper currently used from the former and bond paper, but common paper of fine quality, glossy paper, the coat paper specially produced to ink-jet record, and the bright film for OHP can be used. As a method of making A liquid and B liquid which are an image formation agent adhering on a record medium For example, although the method of making the image formation agent (opposite liquid of the image formation agent which does not contain color material) containing color material adhere to an image formation field is also considered after making A liquid or B liquid which is the image formation agent which does not contain color material adhere all over a record medium with a spray, a roller, etc. Furthermore, it is desirable that the ink-jet method which can make A liquid and B liquid adhere to an image formation field alternatively and uniformly preferably performs. Moreover, although various ink-jet recording methods can be used in this case, especially a desirable thing is a method which carries out the regurgitation of the drop using the foam generated with heat energy.

[0049] It is characterized by injecting A liquid and B liquid from a regurgitation orifice to a record medium as a drop according to a record signal. In addition, the ink-jet recording device of the piezo method which uses a piezoelectric device can be used similarly. In addition, in order to perform mixture of A liquid and B liquid in the optimal state, it is desirable to prepare independently each room where each image formation agent which constitutes this inventions, such as A liquid containing the color material of monochrome or three to 5 color or B liquid (namely, water color ink), and opposite liquid (it is A liquid when ink is A liquid and B liquid and ink are B liquid) to this, is saved, and to make it connect with a regurgitation line.

[0050] In this invention, although A liquid and B liquid can also be used respectively in a singular, it has two or more A liquid or B liquid (namely, water color ink) containing color material, the color material contained in each A liquid or B liquid differs, the image formation agent set which is the singular number can also use the opposite liquid (it is A liquid, when ink is A liquid and B liquid and ink are B liquid) to this, and it is a desirable mode. Moreover, it is the case (adhesion B liquid after A liquid adhesion) independently established from the set image formation agent about a regurgitation line, respectively. Or the line which mixes adhesion of A liquid after B liquid adhesion and opposite liquid [ once as opposed to each composition image formation agent of A liquid or B liquid and it by the middle ] is prepared. The case where the mixture is breathed out and printed from a single regurgitation line etc. can design a suitable regurgitation line within the limits of the image formation method of this invention.

[0051] An example of the desirable example of manufacture of the dispersion liquid (A liquid) containing the cellulose of this invention is described below. A cellulose is dissolved in a mineral acid (for example, sulfuric-acid solution) with the capacity to dissolve a cellulose 50% of the weight or more, the acid dispersion liquid of the cellulose floc which it is made to reprecipitate underwater and is obtained from this solution are warmed, and hydrolysis processing is performed by the 50-100-degree C temperature requirement in the state of distribution. Although reaction time differs according to temperature, it is desirable that it is in the range for about 5 minutes - 180 minutes. The suspension obtained according to this process is filtered, and it refines by repeating rinsing. An alkaline-water solution like aqueous ammonia thin in the meantime etc. may neutralize. However, it is desirable to flush the neutralization salt which rinses further and is produced by neutralization after neutralizing also in that case. In this way, two or more, the value of acquired pH prepares the water dispersing element of a cellulose, or the dispersing element to an organic solvent by performing detailed-ized processing, after mixing or replacing four or more gel objects by organic solvents, such as remaining as it is or ethanol, preferably. As detailed-ized processing in this case, application of an extra-high

voltage homogenizer, a bead mill or ultrasonication, etc., etc. is effective. You may perform the last detailed-ized processing two or more times if needed. You may be a regenerated cellulose although natural celluloses, such as wood pulp and cotton, can use it suitably as a raw material cellulose in this case.

[0052] Next, to the cellulose dispersing element obtained in this way, a dispersion-medium object and various compounds are mixed suitably, the mixture and distributed processing according to the purpose are given to it, and dispersion liquid are manufactured to it. As for distributed processing, it is good to use methods other than distributed processing by the usual agitator, such as a homogenizer, a high-pressure homogenizer, an extra-high voltage homogenizer, an ultrasonic disperser, a bead mill, a ball mill, a planet ball mill, and a vibration mill. For example, when preparing the dispersion liquid (A liquid) containing the cellulose containing color material, in addition to this, an additive is beforehand mixed in an aqueous medium color material and a cellulose dispersing element, and also if needed, and, subsequently distribution or solution condensation is performed for color material.

[0053] Although distributed processing, such as mixture, churning, and kneading, is specifically carried out, the dispersion liquid (A liquid) which are the fluid pressure of  $3.4 \times 10^4$  MPa at least, and contain the cellulose which color material distributed uniformly in an aqueous medium by passing the liquid jet interaction interior of a room through a horizontal-type small mill, a ball mill, and a grinding in a plane and multiple nozzle, for example can be manufactured. Also about manufacture of B liquid, a cellulose flocculant, a dispersion-medium object, and various combination components can be mixed, and a solution or dispersion liquid can be prepared. When B liquid is made to contain color material furthermore, dispersion liquid are prepared according to the distributed-processing method of A liquid.

[0054]

[Embodiments of the Invention] An example explains this invention still in detail. In the following example and the example of comparison, the molar fraction of a mean particle diameter and a crystal component and average degree of polymerization (DP) were performed with the measuring method mentioned above.

[0055]

[The example 1 of manufacture] The example of manufacture of the water dispersing element of a cellulose is shown. The uniform dissolution of the sulfite-pulp sheet (DP=760) cut for the 5mmx5mm chip was carried out so that cellulose concentration might become 6% of the weight in sulfuric-acid solution 65% of the weight at -5 degrees C, and the cellulose dope was obtained. Poured out this cellulose dope, stirring to underwater [ of an amount ] (5 degrees C) 2.5 times by the weight, the cellulose was made to deposit and condense in the shape of flocks, and suspension (15 degrees C) was obtained. the white paste which understood this suspension an added water part for 60 minutes at 85 degrees C, fully repeated rinsing and reduced pressure dehydration until pH became subsequently to four or more, and was tintured with the transparency whose cellulose concentration is 6.5 % of the weight -- the gel object [ like ] was obtained This gel object was diluted with ion exchange water to 4.0 % of the weight of cellulose concentration, and it mixed for 5 minutes with the rotational speed of 10000rpm with the blender. About the sample after this dilution, it is an extra-high voltage homogenizer (it processed 4 times by the Microfluidizer M-110EH type, the product made from \*\*\*\*\* Industry, and operating pressure force  $1.7 \times 10^5$  MPa, and the high cellulose dispersing element (J1 sample) of transparency was obtained.). As for the cellulose of J1 sample, for DP, 32 and  $\chi_{II}$  were [ 0.0 and  $\chi_{II}$  of 0.31 and the mean particle diameter ] 0.28 micrometers. The dispersion liquid containing the flocculant of the dispersion liquid containing the cellulose of the following composition and a cellulose were prepared, and the picture performance was evaluated. An example and the example of comparison are shown below, and this invention is explained to it still more concretely.

[0056]

[Example 1] The component of the dispersion liquid (A liquid) containing a color-material content cellulose  $\diamond$ , and A liquid: The four following sorts were prepared.

\*\* black pigment content A liquid carbon black (RCF45L Mitsubishi Chemical make): -- 5.0-% of the weight cellulose (cellulose dispersing element of example 1 of manufacture is used): -- 0.5 % of the weight n-butyl alcohol : 2.0-% of the weight ion exchange water : Except having replaced with pigment yellow (Dainippon Ink Hansa Yellow 10 G) the carbon black used for manufacture of the black pigment content A liquid of 92.5 % of the weight \*\* yellow pigment content A liquid \*\* \*\* It prepared like black pigment content A liquid.

\*\* It prepared like the black pigment content A liquid of \*\* except having replaced with pigment red (Dainippon Ink Hansa Red B) the carbon black used for manufacture of the black pigment content A liquid of Magenta pigment content A liquid \*\*.

\*\* It prepared like the black pigment content A liquid of \*\* except having replaced with the pigment blue 15 (Dainippon Ink Phthalocyanine BlueB, BS) the carbon black used for manufacture of the black pigment content A liquid of blue pigment content A liquid \*\*.

[0057] Distributed processing of pigment dispersion liquid is 200 \*\*\*\*\* and a product made from Oriental Precision

equipment about 0.3mmphi zircon bead to the combination liquid which adjusted the predetermined component. It carried out by carrying out stirring mixture 30 minutes or more with a paint conditioner, checking by microscope observation that the particle size of a combination component has been set to about 1 micrometer or less, carrying out the pressure filtration of the dispersion liquid with a 5-micrometer filter after that, and removing dust and a big and rough particle. Distributed processing was performed like the following.

- component [ of B liquid ]: -- mineral salt (MgCl<sub>2</sub>): -- 0.1-% of the weight ion exchange water : 99.9-% of the weight Canon make -- the image formation agent set of the above-mentioned A liquid and B liquid was evaluated using color bubble-jet printer BJC-820J The form used the PPC form (Canon, Inc. make). After setting four kinds of A liquid to each ink room of the above-mentioned equipment, and making B liquid adhere to the printing schedule portion of the recording paper beforehand, A liquid was printed by normal operation within 1 minute. The environmental condition in the case of a printing test is unified into RH 25 degrees C / 55%.

[0058]

[Example 2] Four sorts of things same as A liquid as an example 1 were used. The component of -B liquid: Anionic surfactant (sodium dodecyl sulfate) : 1-% of the weight ion exchange water : Printing record was performed like the example 1 99% of the weight, and the above-mentioned image formation agent set was evaluated.

[0059]

[Example 3] Four sorts of things same as A liquid as an example 1 were used.

- The component of B liquid : water-soluble organic solvent (ethanol) : 60-% of the weight ion exchange water : Printing record was performed like the example 1 40% of the weight, and the above-mentioned image formation agent set was evaluated.

[0060]

[The example 1 of comparison] Component \*\* black ink carbon black of dispersion liquid (it is the same as what was used in the example 1); 5.0-% of the weight hydroxyethyl cellulose (Tokyo Chemicals 4000-6500cps (2wt%inch water, 25 degrees C)); 0.5 % of the weight n-butyl alcohol; 2-% of the weight ion exchange water : 92.5-% of the weight yellow ink, Magenta ink, and blue ink were prepared like \*\* black ink using the same thing as the pigment respectively used in the example 1. It is [0061] which performed the completely same printing and completely same evaluation as an example 1 except having not used B liquid used in the example 1, but having used the above-mentioned ink instead of A liquid.

[The example 2 of comparison] It prepared like the example 1 instead of the cellulose dispersing element obtained in the example 1 of manufacture in color-material content cellulose dispersion liquid (carbon black content liquid, yellow pigment content liquid, Magenta pigment content liquid, blue pigment content liquid) except having used the microcrystal cellulose ( SEORA scream by Asahi Chemical Industry Co., Ltd. (3.5 micrometers of mean particle diameters, DP=200, chiI=0.65, chiII=0)).

[0062] The thing of the following composition was used as a cellulose flocculant content solution.

Anionic surfactant (sodium dodecyl sulfate) :1-% of the weight ion exchange water : Using the 99-% of the weight above-mentioned color-material content cellulose dispersion liquid and the cellulose flocculant content solution, like the example 1, printing record was performed and the image formation agent was evaluated.

[0063] The evaluation result obtained in Table 1 in an example 1 - an example 3, and the examples 1-2 of comparison is expressed with the following evaluation method and an error criterion.

1. The solid picture was formed using picture concentration yellow, a Magenta, blue, and each color pigment content liquid of black, and the reflection density after 12-hour neglect was measured by reflection density meter Macbeth RD 915 (made in Macbeth). The error criterion is as follows.

More than 1.30O; reflection density; O Less than [ more than 1.25 1.30 ] \*\*; reflection density [ reflection density ]

Reflection density Less than [ or more 1.15 1.25 ] x; Less than 1.152. fixing nature yellow, After forming a solid picture using a Magenta, blue, and each color pigment content liquid of black, By making the time of the end of record into time zero, time until it piles up another blank paper on a record picture by the self-weight, the imprint of the picture recorded on the background of paper is lost and a greasing stops occurring was measured on the basis of this, and was made into the scale of fixing nature. The error criterion is as follows.

O; for 20 seconds or more less than 30-second \*\*; fixing nature, 30 seconds or more less than 40-second x; fixing nature is [ fixing nature / less than 20 second O; fixing nature ] 40 seconds or more [0064]. 3. Using character grace black pigment content liquid, the alphanumeric character of black was printed and viewing estimated \*\*\*\*\* and feathering. In the middle, with the degree, \*\*\*\*\* was excellent, that in which feathering is hardly conspicuous was made into O, and \*\*\*\*\* made the thing of the level which is satisfactory practically O, although feathering was a little conspicuous, and it was taken as x about the thing of the level not more than it.

4. The solid picture field was adjacently printed using bleeding yellow, a Magenta, blue, and each color pigment



content liquid of black, and the grade of the bleeding in the boundary section of each color was observed by viewing. Bleeding made O what is hardly generated, although bleeding had occurred a little, what is in satisfactory level on parenchyma was made into O, and the thing of the other level was taken as x.

[0065] 5. After having adjoined the solid picture field using waterproof yellow, a Magenta, cyanogen, and each color pigment content liquid of black, printing the alphanumeric character and leaving it for 1 hour, it was immersed for 10 seconds into tap water with a water temperature of 20 degrees C. Then, it took out from the water, and the filter paper was pressed lightly, the water of a record picture front face was drunk, it was air-dry as it is, and viewing estimated water resistance. The waterproof error criterion is as follows.

O; there is no outflow of the image formation agent to a margin portion, and a greasing is hardly seen. Moreover, most blots of an alphanumeric character are not generated.

O; although the outflow of the image formation agent to a margin portion occurred a little and the alphanumeric character is blurred a little, it is the level which is satisfactory practically.

x; the outflow of the image formation agent to a margin portion is severe, and a greasing is remarkable. Moreover, a blot of an alphanumeric character is also severe.

6. It was filled up with ink using the blinding ink jet printer, and the alphanumeric character was continuously printed for 10 minutes. Then, the printer was suspended and it was left for one week at the room temperature, without acting as a cap. The alphanumeric character was again printed after neglect and the number of times of return operation taken to obtain a quality of printed character equivalent to neglect before was investigated. The judgment of evaluation was performed in accordance with the following criteria.

O : the quality of printed character equivalent to the first stage was obtained in zero - two return operation.

O : the quality of printed character equivalent to the first stage was obtained in three - five return operation.

x: The quality of printed character equivalent to the first stage was obtained in return operation of 6 time.

[0066]

[Table 1]

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
画像濃度	○	○	○	○	○
定着性	○	○	○	○	○
文字品位	○	○	○	○	×
ブリーディング	○	○	○	×	○
耐水性	○	○	○	×	○
目詰まり	○	○	○	○	×

[0067] In the example, fixing nature, character grace, picture concentration, bleeding, and the picture with good water resistance were acquired, and bleeding and water resistance were inferior also in blinding in the example 2 of comparison in character grace and blinding to having been good with the example 1 of comparison so that clearly from a table.

[0068]

[Effect of the Invention] According to this invention, when a picture is formed by methods, such as the image formation to paper etc., for example, color ink-jet record etc., though it is high-speed fixing nature, it is high printing grace and sufficient picture concentration is obtained, and the homogeneity of a solid picture is also high, a high definition picture with good color-reproduction nature is acquired by bleeding loess, and the outstanding formation of a picture whose above outstanding pictures may moreover satisfy water resistance completely is offered.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

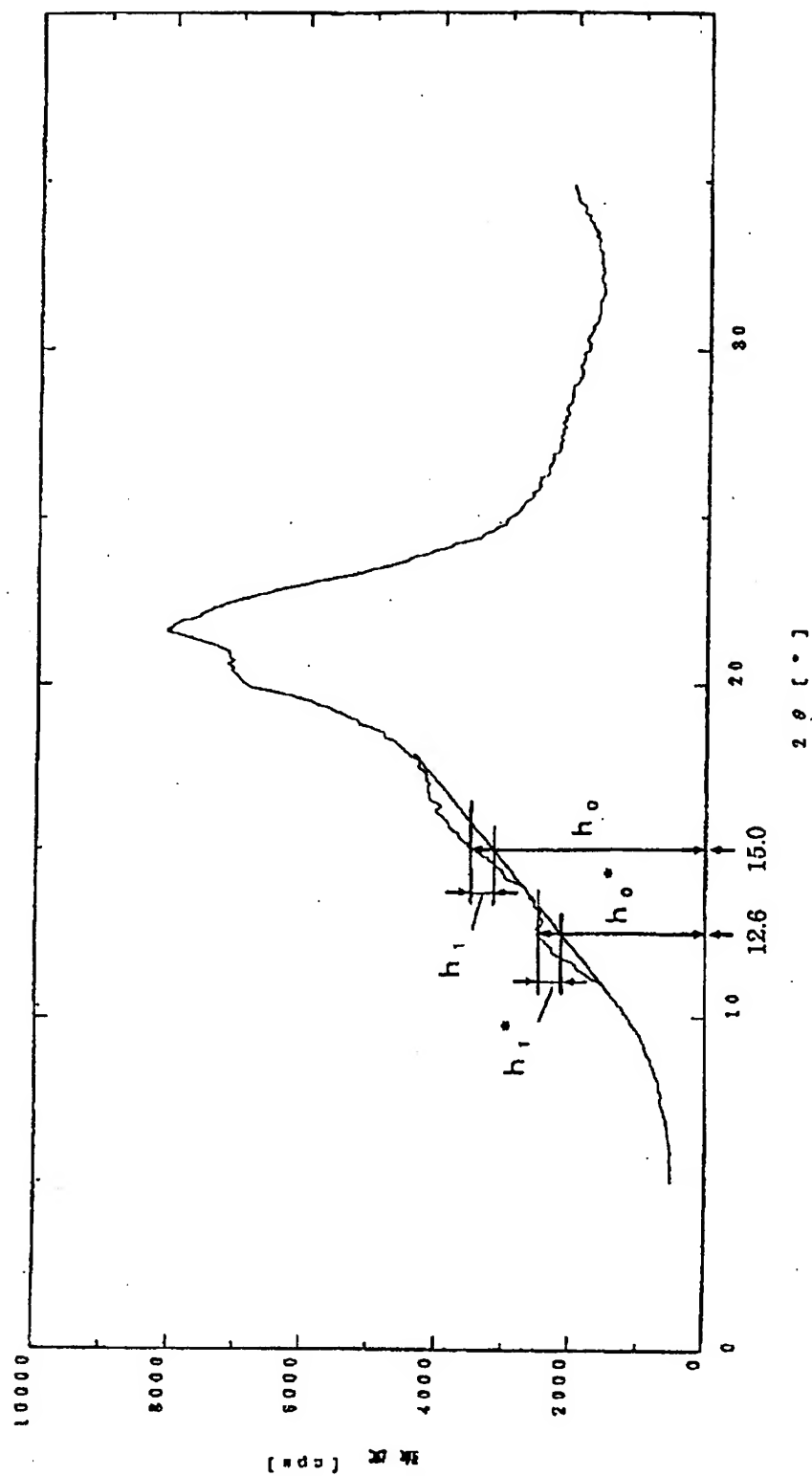
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DRAWINGS

---

[Drawing 1]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-328347  
(P2001-328347A)

(43) 公開日 平成13年11月27日 (2001. 11. 27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	E 2 C 0 5 6
			A 2 H 0 8 6
B 4 1 J 2/01		C 0 9 D 11/00	4 J 0 3 9
C 0 9 D 11/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-83316(P2000-83316)  
(22) 出願日 平成12年3月24日 (2000. 3. 24)  
(31) 優先権主張番号 特願2000-75672(P2000-75672)  
(32) 優先日 平成12年3月17日 (2000. 3. 17)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000033  
旭化成株式会社  
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
(72) 発明者 本郷 智子  
大阪府高槻市八丁畷町11番7号 旭化成工業株式会社内  
(72) 発明者 小野 博文  
大阪府高槻市八丁畷町11番7号 旭化成工業株式会社内  
(72) 発明者 松江 雄二  
宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成剤セット

(57) 【要約】

【課題】 画像の記録媒体への定着性、均一性、耐水性および鮮映性に優れ、画像形成に際してセルロースの凝集による目詰まり恐れのない、且つカラー画像形成においてブリーディングの起こらない画像形成剤セット、および該画像形成剤セットを用いる画像形成方法を提供する。

【解決手段】 平均重合度 (DP) が100以下で、セルロース I 型結晶成分の分率が0.1以下、セルロース II 型結晶成分の分率が0.4以下であり、かつ構成するセルロース粒子の平均粒径が5 μm以下であるセルロースを含む分散液 (A 液) と、セルロース凝集剤を含む溶液または分散液 (B 液) との組合せからなり、かつ色材が A 液または B 液に含まれている画像形成剤セット。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均重合度（DP）が100以下で、セルロースI型結晶成分の分率が0.1以下、セルロースII型結晶成分の分率が0.4以下であり、かつ構成するセルロース粒子の平均粒径が5 $\mu$ m以下であるセルロースを含む分散液（A液）と、セルロース凝集剤を含む溶液または分散液（B液）との組合せからなり、かつ色材がA液またはB液に含まれていることを特徴とする画像形成剤セット。

【請求項2】 セルロース凝集剤が無機塩、有機塩、イオン性界面活性剤、水溶性有機溶剤の中から選ばれる少なくとも一種の化合物である請求項1に記載の画像形成剤セット。

【請求項3】 色材を含むA液またはB液を複数有し、各々に含まれる色材が異なることを特徴とする請求項1または2に記載の画像形成剤セット。

【請求項4】 セルロースを含む分散液（A液）を記録媒体上に付着させる工程と、セルロース凝集剤を含む溶液または分散液（B液）を記録媒体上に付着する工程とを含むことを特徴とする画像形成方法。

【請求項5】 セルロースを含む分散液（A液）とセルロース凝集剤を含む溶液または分散液（B液）とを混合した後、該混合液を記録媒体上に付着することを特徴とする画像形成方法。

【請求項6】 セルロースを含む分散液（A液）及びセルロース凝集剤を含む溶液または分散液（B液）の少なくとも一方をインクジェット記録方式により記録媒体上に付着させる請求項4に記載の画像形成方法。

【請求項7】 セルロースを含む分散液（A液）とセルロース凝集剤を含む溶液または分散液（B液）との混合液をインクジェット記録方式により記録媒体上に付着させる請求項5に記載の画像形成方法。

【請求項8】 インクジェット記録方式がインクに熱エネルギーを作用させるインクジェット記録方式である請求項6又は7に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、各種記録媒体に対する画像形成の際に生じる、所謂、カラーブリーディング現象を低減し、且つ耐水性のある画像を得る技術に関し、とりわけインクジェット記録方式を利用した画像形成に最適に使用できる画像形成剤セットおよび画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 各種紙製品に対する水性インクによる画像形成方法には、種々の方法があり、なかでもインクジェット記録方法は、比較的安価な装置で高解像度、高品位の画像を高速で記録することができることから、良く用いられている。インクジェット記録方法に用いられるインク組成物としては、従来、水を主成分とし、これに

乾燥防止、ノズルの目詰まり防止等の目的でグリコール等の水溶性高沸点溶剤が含有されたものが用いられていたが、十分な定着性が得られなかったり、不均一な画像が発生したり、カラー画像を得ようとした場合には、一つの色のインクが記録紙に定着しないうちに他の色のインクが次々と重ねられることから、異なる色の画像の境界部分で色が滲んだり、不均一に混ざり合っ（以下、この現象をブリーディングという。）、画像の解像度低下などが発生し満足すべき画像が得られないという問題があった。

【0003】そこで、上記問題を解決しようとする試みがこれまでに種々なされている。定着性を高めるために、インク中に界面活性剤等の浸透性を高める化合物を添加する方法（特開昭55-65269号公報）、耐水性およびブリーディングが改良された画像を得るために、インクの噴射に先立ち、記録媒体上に予め画像を良好にする液体を付着させておく方法（特開昭63-299971号公報、特開平5-202328号公報、特開平6-106735号公報）等が提案されている。

【0004】しかしながら、これらの方法でも、充分な定着性が得られず、不均一な画像が発生したり、カラー画像を得ようとした場合には、ブリーディングが起こり、画像の解像度低下などが発生し満足すべき画像が得られないという問題があった。また、広範な記録媒体に適用する場合においては、記録媒体の中には、インクが浸透しやすいものも多く、特に解像度の点で十分ではなかった。このような従来からの水性インクにおける種々の問題点を改善する試みとして、特開平8-72393号公報に、微粉碎セルロースをカチオン性物質と共に水などの分散媒体に分散させた液体組成物を調製し、これとアニオン性化合物を含んだインク組成物とを印字の際に順不同で紙などの記録媒体上に定着させる技術が開示されている。この方法は確かに、画像形成時における記録媒体上への定着性および印字品位を高めるという点で上記問題点を改善している。

【0005】しかしながら、次の点で不十分なものであった。すなわち、上記方法ではセルロースをカチオン性物質と液体組成物中で共存させることが必須であるが、セルロースは元々マイナスのイオン荷電を有することが知られており、カチオン性物質との共存によりセルロースの凝集が起こり易くなり、凝集が起こると凝集物がノズルのつまりを起こすことや、印字の均一性を損なうという問題があった。また、該発明ではセルロースとして結晶セルロースを更に粉碎して微粒子状あるいは微結晶状に加工した平均粒子径が5.0 $\mu$ m以下のものを用いているが、このような微結晶セルロースでは白度が高く印字の際に鮮映性を損なう、すなわち透明感がなく、光沢性が低下するという問題もあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、画像の記録



媒体への定着性、均一性、耐水性および鮮映性に優れ、画像形成に際してセルロースの凝集による目詰まり恐れのない、且つカラー画像形成においてブリーディングの起こらない画像形成剤セット、および該画像形成剤セットを用いる画像形成方法を提供することを目的とする。  
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、透明〜半透明のセルロース分散体を発明し、既にW099/28350に開示している。該セルロース分散体は、種々の親水性化合物のほか、金属酸化物、シリカなどの無機系微粒子や各種有機系微粒子を、水系媒体中において安定に分散させる高い性能を有する。本発明者らは、該セルロース分散体に、無機塩、有機塩、イオン性界面活性剤、水溶性有機溶剤等を添加すると、セルロース凝集体を形成し、その際に、顔料および染料等の色材を強制的にセルロースの凝集体中に取り込んでしまうことを見出し、さらに、該セルロース分散体を含む分散液と、セルロース凝集剤を含む分散液とを、そのどちらか一方に色材を含有させて、記録媒体上に付着させると、定着性、耐水性、印字品質の向上した、且つブリーディング性の改善された画像を形成することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、[1] 平均重合度(DP)が100以下で、セルロースI型結晶成分の分率が0.1以下、セルロースII型結晶成分の分率が0.4以下であり、かつ構成するセルロース粒子の平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下であるセルロースを含む分散液(A液)と、セルロース凝集剤を含む溶液または分散液(B液)との組合せからなり、かつ色材がA液またはB液に含まれていることを特徴とする画像形成剤セット、[2] セルロース凝集剤が無機塩、有機塩、イオン性界面活性剤、水溶性有機溶剤の中から選ばれる少なくとも一種の化合物である[1]に記載の画像形成剤セット、[3]

色材を含むA液またはB液を複数有し、各々に含まれる色材が異なることを特徴とする[1]または[2]に記載の画像形成剤セット、[4] セルロースを含む分散液(A液)を記録媒体上に付着させる工程と、セルロース凝集剤を含む溶液または分散液(B液)を記録媒体上に付着する工程とを含むことを特徴とする画像形成方法、[5] セルロースを含む分散液(A液)とセルロース凝集剤を含む溶液または分散液(B液)とを混合した後、該混合液を記録媒体上に付着することを特徴とする画像形成方法、[6] セルロースを含む分散液(A液)及びセルロース凝集剤を含む溶液または分散液(B液)の少なくとも一方をインクジェット記録方式により記録媒体上に付着させる[4]に記載の画像形成方法、[7] セルロースを含む分散液(A液)とセルロース凝集剤を含む溶液または分散液(B液)との混合液をインクジェット記録方式により記録媒体上に付着させる[5]に記載の画像形成方法、[8] インクジェッ

ト記録方式がインクに熱エネルギーを作用させるインクジェット記録方式である[6]又は[7]に記載の画像形成方法、である。

【0009】以下に本発明を詳細に説明する。本発明のA液に含まれるセルロースは、平均重合度(DP)が100以下で、セルロースI型結晶成分の分率が0.1以下、セルロースII型結晶成分の分率が0.4以下であり、かつ構成するセルロース粒子の平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下であることが必要である。該セルロースは、後述する製造方法で得られる分散媒体に分散したセルロース分散体として供給することが好ましい。該セルロース分散体は、好適な場合には、水溶性高分子水溶液に匹敵するほどの透明性を持ち、セルロースが高度に分散媒体に分散した状態となし得るものであり、A液が顔料または染料等の色材を含有する場合は、色材の分散安定化剤としての効果も発現することができる。

【0010】また、本発明で用いるセルロースは、セルロース凝集剤を含有する溶液または分散液が添加されると、色材を取り込んで凝集し、乾燥後連続した被膜を形成しやすい。この被膜化したセルロースがより強固に色材を記録媒体表面に固着させることから、該セルロースを用いた本発明の画像形成剤セットは、結晶セルロース(MCC)やマイクロフィブリル化セルロース(MFC)を使用した画像形成剤に比べて記録媒体への高い定着性、耐水性、耐擦過性を発現しうる。

【0011】この色材を取り込み易い、乾燥後連続した被膜を形成し易いのは、後述するように球状粒子が数珠状に連結したフィブリル状の構造を有していること、及び極めて大きな粒子表面積を有するため、剛直な棒状の形状を有する結晶セルロースまたはその微粉砕化物より色材の分散度が高いことによるものと推定している。本発明において必須成分として使用するセルロースの平均重合度(DP)、セルロースI及びセルロースII型結晶成分の分率( $\alpha_I$ および $\alpha_{II}$ )、平均粒子径は、下記手順で算出した。

【0012】セルロースI型結晶成分の分率( $\alpha_I$ )は、セルロース分散体を乾燥して得られた乾燥セルロース試料を粉状に粉砕し錠剤に成形し、線源CuK $\alpha$ で反射法で得た広角X線回折図において、セルロースI型結晶の(110)面ピークに帰属される $2\theta=15.0^\circ$ における絶対ピーク強度 $h_0$ と、この面間隔におけるベースラインからのピーク強度 $h_1$ から、下記(1)式によって求められる値を用いた。同様に、セルロースII型結晶成分の分率( $\alpha_{II}$ )は、乾燥セルロース試料を粉状に粉砕し錠剤に成形し、線源CuK $\alpha$ で反射法で得た広角X線回折図において、セルロースII型結晶の(110)面ピークに帰属される $2\theta=12.6^\circ$ における絶対ピーク強度 $h_0^*$ とこの面間隔におけるベースラインからのピーク強度 $h_1^*$ から、下記(2)式によって求められる値を用いた。

$$\alpha_I = h_I / h_0 \quad (1)$$

$$\alpha_{II} = h_{II} * / h_0 * \quad (2)$$

図1に、 $\alpha_I$ および $\alpha_{II}$ を求める模式図を示す。なお、セルロース試料は、減圧乾燥法等の手段で乾燥して、乾燥セルロース試料とした。

$$[\eta] = 3.85 \times 10^{-2} \times MW^{0.76} \\ DP = MW / 162$$

【0014】本発明のセルロースを含む分散液（A液）において構成するセルロースの平均粒子径は、レーザ回折式粒度分布測定装置（株）堀場製作所製、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置LA-920；下限検出値は0.02 $\mu$ m）で測定して求められる平均粒子径である。分散媒体中の粒子間の会合を可能な限り切断した状態で粒子径を測定するために、次の工程で試料を調製した。セルロース濃度が約0.5重量%になるようにセルロース分散体を水で希釈した後、回転速度15000rpm以上の能力を持つブレンダーで10分間混合処理を行い均一な懸濁液を作る。次いでこの懸濁液に超音波処理を30分間施して得られた水分散試料を粒度分布測定装置のセルに供給し、再び超音波処理（3分間）を行った後、粒径分布を測定した。

【0015】本発明で使用するセルロースは、平均重合度（DP）が100以下、好ましくは50以下である。DPが100を超えると、分散媒体に高度に分散したセルロース分散体を得ることが難しい。さらに本発明で使用するセルロースは、水に不溶なセルロース分散体であり、DPは20以上であることが望ましい。また、本発明のセルロースは、セルロースI型結晶成分量（ $\alpha_I$ ）が0.1以下、好ましくは0.06以下であり、セルロースII型結晶成分量（ $\alpha_{II}$ ）が0.4以下、好ましくは0.3以下の低結晶性であることが望ましい。本発明のセルロースの結晶成分の分率は（ $\alpha_c$ 、即ち $\alpha_I$ と $\alpha_{II}$ との和）は殆ど零に近い値にまですることができ、 $\alpha_I$ が0.1を超える又は $\alpha_{II}$ が0.4を超えるセルロースは、分散媒体中でのセルロース粒子間の相互作用力が低くなるため、粘性発現の機能が極端に低下すると同時に安定化剤としての機能が低下する。これを配合した画像形成剤はチキソトロピー性の発現も不十分である。また白度が増すために印字の透明性、鮮映性が低下する。

【0016】さらに、本発明のセルロースを含む分散液において構成するセルロースの平均粒子径が、上記測定法で5 $\mu$ m以下、好ましくは3.5 $\mu$ m以下、更に好ましくは1 $\mu$ m以下である。平均粒子径の下限は、本発明が規定する測定法の検出下限値に近い0.02 $\mu$ m程度にすることができる。5 $\mu$ mを超えると、粘性発現や画像形成剤のA液における安定化などの機能が極端に低下すると同時に、印字の均一性も失われる。

【0017】本発明で言う構成するセルロースの平均粒子径とは、セルロースを含む分散液において、分散媒体中で等方的に会合して分散しているセルロースの微小ゲ

【0013】本発明で規定する平均重合度（DP）は、上述の乾燥セルロース試料をカドキセンに溶解した希薄セルロース溶液の比粘度をウベロデ型粘度計で測定し（25℃）、その極限粘度数 $[\eta]$ から下記粘度式（3）および換算式（4）により算出した値を採用した。

$$(3)$$

$$(4)$$

ル体を、本発明の平均粒子径の測定法に準じて、超音波等の手段で可能な限り微細に分散化させた時のセルロースが持つ「広がり（直径）」の大きさを意味する。こうした取り扱いが必要なことは、本発明のセルロースが分散媒体中で存在する形態と、既存の微結晶セルロース（MCC）や微小フィブリル化セルロース（MFC）等のセルロース微粒子が懸濁液中で存在する形態とは明らかに異なることを示している。

【0018】分散媒体中の本発明のセルロースは、既存のセルロース、例えばMCC等とは異なり、光学顕微鏡による観察では粒子が明確には確認できないほどに、高度に分散媒体中に分散した構造を有する。更に、本発明のセルロースは、直径約0.01 $\mu$ m（10nm）の球状粒子が数珠状に連結したフィブリル状の構造を有している。分散媒体中に含まれる本発明のセルロースは、このような微細な構造体が無数に交絡して網目状構造体を構成していて、ある有限の大きさで会合してマイクロゲルとして存在していると推定される。

【0019】このような分散媒体中の本発明のセルロースは、極めて会合性が高く、会合状態の切断度合いによって「広がり」の大きさが変化する。例えば、本発明のセルロースの平均粒子径は、長時間静置したままの試料を、超音波処理を施さずに測定した場合には数百 $\mu$ m程度に測定されることもあるのに対し、同じ試料を本発明で規定する平均粒子径測定法で測定すれば、平均粒子径は5 $\mu$ m以下に測定される。このことは、粒径の小さなセルロースが、本発明の組成物中で極めて高度に会合している証左である。MCCや微小フィブリル化セルロース（MFC）の分散液では、通常、例示したような極端な平均粒子径の変化は観察されない。

【0020】本発明のセルロースを含有する分散液（A液）においては、各種構成成分が均一、かつ安定に分散し、種々の温度環境の変化に対して粘度を安定に保持する。本発明のセルロースを含有する分散液A液が、色材を含んでいても含まなくとも構わないが、該A液が、従来の微細化セルロースが到達できない優れた増粘性、チキソトロピー性、分散安定性、保水性、透明性等の作用効果を有していることが、これを画像形成の原液として適用した際に優れた画像特性を発現する要因と推定される。例えば透明性があることにより、印字の際の鮮映性が確保される。また、本発明に用いるセルロース分散体は高い保水性を有するため、これを含有した分散液の乾燥を防ぐ効果も併せ持っている。分散液の主溶媒である

水の蒸発を防ぎ、耐ノズル詰まりの防止に寄与するものである。更に溶媒の主成分である水との親和性が高められ再分散性が向上される。ここで言う再分散とは、水が蒸発して乾燥した場合、そのあとから画像形成剤のA液が供給された際に乾固物がその水分で再溶解あるいは再分散し、色材等の固化した構成成分が元のように分散することを意味する。さらに、本発明の画像形成剤セットを用いて紙に記録する際には、紙と同一の成分であるセルロースを分散液中に含有しているため、極めて優れた定着性が発現される。

【0021】さらに、本発明のセルロースを含有する分散液(A液)は、上述したセルロースを分散液の全重量に対して、0.05～5重量%含有することが好ましい。該範囲内であると、均一な性状の分散液(A液)を好適に与えることができる。粘度などは構成成分の内容に大きく依存するので、基本的には0.05～5重量%の範囲内で使用目的や系に応じて適正な組成を決定すればよいが、好ましくは、0.1～2重量%、さらに好ましくは0.2～1.5重量%の範囲である。5重量%を越えて本発明のセルロースを含有した分散液は、粘度が高くなってしまふ傾向があり最適な吐出ができにくい。また再溶解性が劣り、目詰まりを発生しやすくなり好ましくない。また0.05重量%未満のセルロースを含有した分散液を用いた場合、本発明のセルロースを含有する効果の発現が充分でなく、本発明で最も重要な、セルロースとセルロース凝固剤との混合で形成される凝集体への色材の取り込みが十分に行われにくく、目的とする性能向上が得られない傾向があると同時に、画像形成剤としての適性、チキソトロピーなどの粘度の調節の機能が著しく低減し、好ましくない。

【0022】本発明におけるセルロースは、色材として顔料を用いる場合には、顔料の記録媒体への結着剤としても作用して、印字の耐水性や耐擦過性を向上させる効果を有するが、この場合にも上記0.05重量%を下まわるとは、印字物の耐水性、耐擦過性が低下してしまふ傾向があり好ましくない。本発明のセルロースを含む分散液(A液)は上記セルロース濃度の範囲内で濃度をコントロールすることにより、チキソトロピー性を有する。例えば、インクジェット用のインクとして使用した場合には、段階的に印字した印字層が吐出直後にチキソトロピー性に起因して極めて高粘度になるため、各印字層中に含まれる色材どうしが相互拡散して混合し合うのを防ぐこともできる。さらに、本発明のセルロースは、該セルロースを用いた分散液の透明性が高いことに起因し、従来のセルロースを加えた場合と比較し、これを用いた分散液において、微粒子の均一分散性と印字面の鮮映性の点において優れた画像を形成することができる。

【0023】本発明における画像形成剤セットのA液及びB液は共に、均一な組成物であることが必要である。ここで言う均一な状態とは、各種混合処理により分散液

を調製した後、これを20℃で24時間静置した際に、配合成分同士の分離や沈降あるいは配合成分の凝集が全く起こらない状態を言う。ここで、分離および沈降については、静置した後の分散液について目視で確認することができる。また、凝集の有無は、分散液の一部を透明ガラスプレート上に採取し広げるように展開した状態で、目視で判定する。この際に成分の分離が観察されたり、凝集が起こっているものを不均一な状態であると判定する。例えば、ある種の分散組成物の中には、混合処理後一定時間経過した後に、一見すると、分離も沈降も起こっていないように観察されるが、内容物を検査すると配合成分の凝集などによって部分ゲル化が進行し、不均一な性状を来している場合がある。このような分散液は、例えば顔料などの色材を均一に分散させ、かつ長時間分散状態が変化しないといった所期の分散液としての機能を果たすことができないので、望ましくない。

【0024】本発明において、A液に色材を含む場合には、セルロースは分子鎖骨格中に水酸基を多数含むため色材などの各種構成成分に対し、水素結合や場合によってはファンデルワールス力を介した相互作用を強くもち、色材等を取り囲む形で保護層を形成して一種の保護コロイドを形成する。このことにより、凝集を起こすことなく系を安定化させうるものと推定される。この効果により、親水性だけでなく疎水性な性質を有する各種成分の高度な分散安定性も達成される。分散系組成物の製品特性を高めるために種々の疎水性機能剤が添加される場合が多いことを考慮すると、両親媒性に富む本発明で用いているセルロースは、広範な配合組成において適用でき、極めて有用である。上記したように、本発明のセルロースを含有した分散液(A液)に色材を配合することは、色材の分散性あるいは溶解安定性が増大し、画像形成剤セットの長期保存安定性が向上され、均一な印字を行う上で特に好ましい態様である。

【0025】また、本発明の原料として好ましく使用できる、後述の製造方法で得られるセルロース分散体は、広範なpH領域において使用可能な、優れた、顔料等の色材の分散安定剤としての役割を果たすことができる。特にpHが3～11の範囲で好適な分散液を提供することができる。例えば、A液中で弱酸性(pH=3～4)を示すカーボンブラックなどの顔料を色材として使用する際には、このセルロース分散体のもつ性質により極めて理想的な分散液(A液)を提供することができる。

【0026】また、本発明において好ましく用いるセルロース分散体は、レオロジー特性の温度変化が小さいという特性を有し、おそらくこの性質に起因して、本発明の分散は、通常の使用温度である室温から100℃の温度範囲で、粘度変化が極めて小さい。この性質は、インクジェットの記録方式に熱エネルギーを作用させるような場合に、温度上昇に伴う記録液粘度の低下を防ぐことができ、極めて有効である。本発明に用いる色材は、セ

ルコースを含有する分散液(A液)または、セルコース凝集剤を含む溶液または分散液(B液)に含有させることができる。該色材は、顔料系と染料系に類別される。

【0027】本発明で用いられる顔料は特に限定されるものではなく、主溶媒である水との親和性がよいものであれば使用できる。例えば、白黒用の顔料としては、ファネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック類、または銅、鉄、酸化チタン等の金属類、アニリンブラック等の有機顔料が挙げられる。更にカラー用の顔料としては、フタロシアニン系、アントラキノン系、ジオキサジン系、キナクリドン系、キナクリドンキノン系、アントラピリミジン系、アンサンスロン系、インダンスロン系、フラバンスロン系、ペリレン系、ペリノン系、ジケトピロロピロール系、キノフタロン系、インジゴ系、チオインジゴ系、イソインドリノン系、イソインドリン系、ベンツイミダゾロン系、アゾ系顔料、レーキ顔料等が挙げられる。顔料表面を樹脂等で処理したグラフトカーボン等の加工顔料も使用できる。

【0028】染料に関しても、従来より知られている直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、蛍光性染料等すべての染料を使用することができる。例えば、直接染料としては、ベンジジン系、スチルベン系、ポリアゾ系等が、酸性染料としては、アゾ系、アントラキノン系、トリフェニルメタン系、キサンテン系等が、食用染料としては、モノアゾ系、キサンテン系、トリフェニルメタン系、インジゴ系等が挙げられる。塩基性染料としては、トリアールメタン系、メチン系、アゾ系、アザメチン系、アントラキノン系、アジン系、ジアールメタン系、キサンテン系、チアジン系などが挙げられる。色材は単独で又は二種以上組み合わせ用いることができる。

【0029】特にカラーの画像形成においては、色材を含む分散液(A液またはB液)を複数調製し、これらを並列して使用することができる。例えば、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの色材を各々含有する分散液あるいはそれ以上の種類の色材を各々含有する分散液を並列で使用することもできる。イエローとして使用される顔料としては、例えば、C. I. Pigment Yellow 1、C. I. Pigment Yellow 2、C. I. Pigment Yellow 3、C. I. Pigment Yellow 13、C. I. Pigment Yellow 16、C. I. Pigment Yellow 83等が挙げられ、マゼンタとして使用される顔料としては、例えば、C. I. Pigment Red 5、C. I. Pigment Red 7、C. I. Pigment Red 12、C. I. Pigment Red 48 (Ca)、C. I. Pigment Red 48 (Mn)、C. I. Pigment Red 57 (Ca)、C. I. Pigment Red

112、C. I. Pigment Red 122等が挙げられ、シアンのインクに使用される顔料としては、例えば、C. I. Pigment Blue 1、C. I. Pigment Blue 2、C. I. Pigment Blue 3、C. I. Pigment Blue 15:3、C. I. Pigment Blue 16、C. I. Pigment Blue 22、C. I. Vat Blue 4、C. I. Vat Blue 6等が挙げられるが、これらに限られるものではない。

【0030】色材の添加量は目的に応じて異なるが、A液またはB液の全重量に対して、0.5~30重量%の範囲であることが好ましく、2~12重量%であるとさらに好ましい。30重量%を超えると、長期に保存した場合、顔料や染料が析出してペン先につまり、筆記不良を起こし易くなる。0.5重量%未満では着色が弱くなり紙に書いた時の色相がわからなくなってしまうので好ましくない。また、色材として顔料を用いる場合には、粒径は0.005~25 $\mu$ mであることが好ましく、1 $\mu$ m以下の粒径であることがより好ましい。

【0031】本発明のセルコースを含有する分散液(A液)の分散媒体としては、低粘度であること、安全性に優れていること、取扱いが容易であること、コストが安いこと、臭気がないこと等の理由により、水又は水と少なくとも一つの水溶性有機溶剤との混合物のような水性媒体を使用するのが好ましい。セルコースはイオン性化合物により凝集する傾向を有するため、本発明で使用する水は、種々のイオンを含有する一般の水ではなく、蒸留水やイオン交換水などの脱イオン水を使用するのが好ましい。

【0032】ここでいう水溶性有機溶剤として例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレングリコール類、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、メチルセロソルブ等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、グリセリン等のアルコール類の他、これら一連のアルコール系化合物のエステル化物、さらには、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-イミダゾリジノン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメチルサルホキサイド等を挙げることができる。

【0033】上記水溶性有機溶剤の含有量について特に

制限はないが、画像形成剤セットのA液またはB液の全重量に対して0.5～50重量%以下で印字のにじみが生じない範囲で添加することが好ましい。特にA液の媒体として水溶性有機溶剤を加える場合には、成分の一つであるセルロースが顕著な凝集を起こさない程度の添加量であることも重要である。例えば水溶性有機溶剤としてエタノールを使用する場合にはA液の全重量に対して30重量%以下であることが望ましい。一般的に、水溶性有機溶剤の全液に占める比率が、50重量%を超すと、安全性、コスト、臭気などの点で画像形成剤が水性であることの長所が失われるためである。0.5重量%未満では、水溶性有機溶剤の添加による機能の発現が期待されない。これらの水溶性有機溶剤は、吐出ノズルの目詰まり防止や速乾性の付与、印字物の耐水性、耐擦性、長期保存安定性の向上などの特性に寄与する。より具体的には、例えば乾燥性、定着性の向上、インクジェットヘッド、画像形成剤供給流路の濡れ性向上を目的として、エタノール、イソプロパノール、イソブタノール等の高揮発性の一価のアルコール さらにはヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール等の比較的揮発性のアルコール類等の水溶性に優れる水溶性有機溶剤を水に混合し、画像形成剤の媒体として用いることができる。これらの添加量も先に示した水溶性有機溶剤の添加量の範囲であることが好ましい。

【0034】また、記録媒体上への定着性の向上、耐水性、成膜性をさらに向上させるためにA液に公知の親水性高分子を添加しても構わない。親水性高分子としては、ゼラチン、アルブミン等の蛋白質、アラビアゴム、トラガントゴム等の天然ゴム類、サポニン等のグルコシド類、メチルセルロース、カルボキシルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、リグニンスルホン酸塩、セラック等の天然高分子、ポリアクリル酸塩、スチレン-アクリル酸共重合物の塩、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合物の塩、スチレン-マレイン酸共重合物の塩、β-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の塩、燐酸塩等のアニオン性高分子やポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール等のノニオン性高分子、アニオン性及びノニオン性を有する多官能ポリマーのアルキロールアミン塩高分子、その他高分子共重合体等の高分子添加剤、界面活性剤としては脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、液体脂肪油硫酸エステル塩類、アルキルアリスルホン酸塩類等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類等のノニオン性界面活性剤があり、これらの1種または2種以上を適宜選択して使用できる。ただし、これら親水性高分子の添加量は、該親水性高分子を添加する分散液(A液)の均一

性が保持される範囲で添加される。その添加量は使用する親水性高分子により異なるが一般的にセルロースを含有する分散液(A液)の全重量に対して0.1～20重量%の範囲であることが望ましい。

【0035】その他必要に応じて、セルロースを含むA液に有機アミン、アンモニア、燐酸二水素カリウム、燐酸二水素ナトリウム等のpH調整剤、防かび、防錆の目的で安息香酸、ジクロロフェン、ヘキサクロロフェン、ソルビン酸、パラヒドロキシ安息香酸エステル類、エチレンジアミン四酢酸、ベンゾトリアゾール等を含むことができる。本発明において、A液中に含まれるセルロースは、優れた分散安定性を有するが、B液との接触により凝集体を形成する。具体的には、所定濃度以上の塩化合物、イオン性界面活性剤、水溶性有機溶剤を含む溶液もしくは分散液(B液)をA液と接触させることでセルロースは凝集する。

【0036】以下に、主にセルロース凝集剤を含む溶液もしくは分散液(B液)について述べる。特に、B液の媒体に関してはA液と同様に水または水溶性有機溶剤を混ぜた水溶液であることが望ましい。水溶性有機溶剤の含有量については、B液の全重量に対して0.5～100重量%の範囲で添加することができる。セルロース凝集剤として水溶性有機溶剤を用いる場合には、水を含まない媒体で好適な結果を得ることもある。

【0037】さらに、B液に顔料等の媒体に溶解しない色材を配合する場合には、色材の分散安定性を向上させるために、A液で用いたと同様な公知の親水性高分子を添加する。この親水性高分子は記録媒体上への色材の定着性、耐水性、成膜性を向上させる目的で添加することもできる。その他必要に応じて、A液で用いたと同様なpH調整剤、防かび剤、防錆剤を適宜添加することができる。B液中にセルロース凝集剤として混合されるのは、塩化合物、イオン性界面活性剤および水溶性有機溶剤であり、これらのうち、少なくとも1種の化合物を混合することができる。

【0038】塩化合物には、無機塩と有機塩が含まれるが、無機塩としては、アルカリ金属のハロゲン化合物、アルカリ土類金属のハロゲン化合物、希土類元素のハロゲン化合物、白金族元素のハロゲン化合物、アルカリ金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の硫酸塩、希土類元素の硫酸塩、白金族元素の硫酸塩、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ土類金属の炭酸塩、白金族元素の炭酸塩などが挙げられる。ただし、セルロース凝集剤として塩化合物を用いる場合は、金属への腐食性等の問題もあるため、例えばインクジェット記録装置のヘッドや吐出ラインに耐塩性の高い金属材料を用いるなどの工夫があるとより好ましい。

【0039】有機塩としては、1級、2級及び3級アミン塩型の化合物、具体的にはラウリルアミン、ヤシアミン、ステアリルアミン、ロジンアミン等の塩酸塩、酢酸



塩等；第4級アンモニウム塩型の化合物、具体的にはラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ラウリルベンジルトリメチルクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム等；ピリジニウム塩型化合物、具体的にはセチルピリジニウムクロライド、セチルピリジニウムブロマイド等；イミダゾリン型カチオン性化合物、具体的には2-ヘプタデセニルヒドロキシエチルイミダゾリン等；高級アルキルアミンのエチレンオキシド付加物、具体的にはジヒドロキシエチルステアリルアミン等が挙げられる。

【0040】塩化合物としては、分子量50～1,000の塩化合物であればいずれのものでも好適に用いられるが、本発明において更に好ましくは、分子量50～700の低分子量の塩化合物を用いる。分子量が50より小さいと耐水性向上効果が小さく、1,000より大きいと染料の種類によっては発色性低下の傾向があり、好ましくない。セルロース凝集剤を含む溶液もしくは分散液（B液）中に含有されるこれらの成分の量としては、塩化合物の含有量が、B液の全重量に対して $10^{-4}$ ～10重量%が好ましく、より好ましくは $10^{-3}$ ～5重量%の範囲であるが、B液の組成等に応じて、最適な添加量を決定する必要がある。10重量%を超えると印字物の耐水性が低下し易く、逆に $10^{-4}$ 重量%未満では凝集が十分に進行せず、ブリーディングの抑制が不十分であり、画像のエッジシャープネスが低下し易い為、好ましくない。

【0041】本発明で用いられるイオン性界面活性剤には、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤および両イオン性界面活性剤が含まれる。高分子電解質等の高分子量物質は、セルロースに対する凝集促進効果が弱いのでセルロース凝集剤には含めない。アニオン性界面活性剤の例としては、カルボン酸塩型、硫酸エステル型、スルホン酸塩型、燐酸エステル型等の一般に使用されているものが挙げられる。カチオン性界面活性剤としては、1級、2級及び3級アミン塩型、ピリジニウム塩型等が挙げられる。

【0042】更に本発明では、あるpH領域においてアニオン性またはカチオン性を示す両性界面活性剤も使用することが出来る。より具体的には、アミノ酸型両性界面活性剤； $R-NH-CH_2-CH_2-COOH$ 型の化合物；ペタイン型の化合物、具体的には、ステアリルジメチルペタイン、ラウリルジヒドロキシエチルペタイン等のカルボン酸塩型両性界面活性剤の他、硫酸エステル型、スルホン酸型、燐酸エステル型等の両性界面活性剤等が挙げられる。勿論、これらの両性界面活性剤を使用する場合には、アニオン性として作用させる場合には、等電点以上のpHになるように、また、カチオン性として作用させる場合には、等電点以下のpHになる様にB液を調整するか、記録媒体上でA液と混合した場合に、

該等電点以上または以下のpHになる様に調整するかの何れかの方法をとる必要がある。本発明で使用するものの出来る化合物は必ずしもこれらに限定されないことは言うまでもない。

【0043】本発明のセルロース凝集剤を含む溶液または分散液（B液）中に含まれるイオン性界面活性剤の含有量は、B液の全重量に対して0.05～20重量%が好適な範囲であり、より好ましくは0.5～5重量%の範囲であるが、各々使用する物質の組み合わせにより、最適な範囲を決定する必要がある。20重量%を超えると印字物の耐水性が低下し易く、逆に0.05重量%未満では凝集が不十分であることから、ブリーディングの抑制が不十分であり、画像のエッジシャープネスが低下し易い為、好ましくない。

【0044】更にB液中にセルロース凝集剤として含まれる水溶性有機溶剤としては、具体的にはエタノール、プロパノール、ブタノール等の高揮発性の一価のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メチルセロソルブに代表されるセロソルブ類のほか、アセトニトリルなどが挙げられる。好ましくは、画像形成後、すみやかに乾燥し得る常圧での沸点が100℃以下の低沸点化合物であると好適な画像形成が実施できる。記録媒体上に液体として附与した後、蒸発速度が速く、速乾性、記録媒体上への定着性を向上させることができる。B液中のこれらの成分の量としてはB液全重量に対して2～100重量%が好適な範囲である。2重量%未満ではセルロースを凝集させる能力が不十分である。B液中のセルロース凝集剤としての水溶性有機溶剤の量は、選ばれたA液との組み合わせにおいて凝集を起こす上記範囲内で、適宜決定される。

【0045】セルロース分散体がこれらの化合物で凝集するのは、例えば塩析効果または脱水効果に起因すると思われる。セルロースを含む分散液（A液）およびセルロースの凝集剤を含有する溶液もしくは分散液（B液）（ただし、それらのうち一方に色材として染料または顔料を含む。）からなる画像形成剤セットを用い、記録媒体上或いは記録媒体に浸透した位置でA液とB液が混合されると、B液中に含まれている塩化合物、イオン性界面活性剤または水溶性有機溶剤により、A液中の分散しているセルロースが塩析効果または脱水効果により凝集を起こし溶液相から分離を起こす。その際、分散液中の色材としての染料または顔料を取り込んだ形で凝集する。この際に生ずる凝集体のサイズが $5\mu m$ 以上であるため、記録紙の繊維間の隙間に入り込みにくくなる。その結果、固液分離し、液体部分のみが記録紙中に滲み込むことになり、印字品位の向上と定着性向上の両立が図られると推定している。

【0046】同時に、色材である染料や顔料を取り込んで凝集したセルロース凝集体の粘性は極めて大きくなり、液媒体の動きと共に移動することがないので、前述

した従来のフルカラーの画像形成時の様に、隣接したドットが異色の色材で形成されていたとしても互いに混じり合う様なことはなく、ブリーディングも起こらないと推定している。また、該セルロース凝集体は本質的に水不溶性であり、かつ、色材はセルロースに取り込まれたセルロース被膜が形成され、該セルロース皮膜は水はじき性が優れていることから、形成された画像の耐水性は良好なものとなる。

【0047】本発明の画像形成方法は、上記のセルロースを含有する分散液（A液）を記録媒体上の画像形成領域に付着させる工程と、セルロース凝集体を含む分散液（B液）を記録媒体上の画像形成領域に付着する工程を含むことを特徴とするが、本発明でいう画像形成領域とは、画像形成剤のドットが付着する領域のことである。本発明の画像形成方法としては、前記した本発明のセルロース分散体を含有する分散液（A液）とセルロース凝集体を含む溶液もしくは分散液（B液）とが記録媒体上等で共存する状態となればいずれの方法でもよく、従って、A液とB液のいずれを先に記録媒体上に付与してもかまわない。また、A液を記録媒体に先に付着させた場合に、A液を記録媒体に付着せしめてからB液を記録媒体上に付着させるまでの時間については特に制限されるものではないが、ほぼ同時、或いは数秒以内にインクを記録媒体上に付着させるのが好ましい。また、A液およびB液を混合後、記録媒体上に附与することもできる。

【0048】上記した画像形成方法に使用される記録媒体としては、特に限定されるものではなく、従来から使用されているコピー用紙、ボンド紙等の記録用紙ばかりでなく、一般の上質紙、光沢紙、インクジェット記録用に特別に作製されたコート紙、OHP用透明フィルムも使用することができる。画像形成剤であるA液およびB液を記録媒体上に付着せしめる方法としては、例えば、色材を含まない画像形成剤であるA液またはB液をスプレーやローラー等によって記録媒体の全面に付着せしめた後に、色材を含む画像形成剤（色材を含まない画像形成剤の対液）を画像形成領域に付着させる方法も考えられるが、更に好ましくは、画像形成領域に選択的且つ均一にA液とB液を付着させることの出来るインクジェット方式により行うのが好ましい。又、この際には、種々のインクジェット記録方式を用いることが出来るが、特に好ましいのは、熱エネルギーによって発生した気泡を用いて液滴を吐出する方式である。

【0049】A液とB液を、記録信号に従って吐出オリフィスから液滴として記録媒体に噴射することを特徴とする。そのほか圧電素子を使用するピエゾ方式のインクジェット記録装置でも同様に利用できる。尚、A液とB液の混合を最適な状態で行うために、単色または3～5色の色材を含有したA液またはB液（すなわち水性インク）およびこれに対する対液（インクがA液の場合はB液、インクがB液の場合はA液）などの本発明を構成す

る各画像形成剤を保存するそれぞれの部屋を独立に設け、吐出ラインに接続させることが望ましい。

【0050】本発明において、A液およびB液は各々単数で用いることもできるが、色材を含むA液またはB液（すなわち水性インク）を複数有し、各々のA液またはB液に含まれる色材が異なり、これに対する対液（インクがA液の場合はB液、インクがB液の場合はA液）は単数である画像形成剤セットも用いることができ、好ましい態様である。また、吐出ラインについては、セットした画像形成剤からそれぞれ独立に設けるケース（A液付着後B液の付着、あるいはB液付着後A液の付着）や一旦途中でA液やB液の各構成画像形成剤とそれに対する対液を混合するラインを設け、その混合物を単一の吐出ラインから吐出して印字するケースなど、本発明の画像形成方法の範囲内で適切な吐出ラインを設計することができる。

【0051】本発明のセルロースを含有する分散液（A液）の好ましい調製例の一例を以下に述べる。セルロースを50重量%以上溶解させる能力のある鉍酸（例えば硫酸水溶液）にセルロースを溶解させて、かかる溶液から水中に再沈させて得られるセルロース凝集体の酸分散液を加温し、分散状態で50～100℃の温度範囲で加水分解処理を施す。反応時間は温度に応じて異なるが、約5分～180分の範囲にあることが望ましい。この工程により得られた懸濁液を濾過、水洗を繰り返すことにより精製する。この間に希薄なアンモニア水のようなアルカリ水溶液などにより中和を行っても構わない。ただし、その際にも中和後、さらに水洗し、中和によって生じる中和塩を洗い流すのが好ましい。こうして得られたpHの値が2以上、好ましくは4以上のゲル状物をそのまま、あるいはエタノールなどの有機溶媒と混合あるいは置換した後、微細化処理を施すことによりセルロースの水分散体あるいは有機溶媒への分散体を調製する。この際の微細化処理としては超高压ホモジナイザーやビーズミルあるいは超音波処理などの適用が有効である。最後の微細化処理は必要に応じて複数回行っても構わない。この際の原料セルロースとしては木材パルプや綿等の天然セルロースが好適に使用できるが再生セルロースであっても構わない。

【0052】次にこうして得たセルロース分散体に、分散媒体や各種配合物を適宜混合し、目的に応じた混合、分散処理を施し分散液を製造する。分散処理は、通常の攪拌機による分散処理の他に、ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、超高压ホモジナイザー、超音波分散機、ビーズミル、ボールミル、遊星ボールミル、振動ミルなどの方法を用いるとよい。例えば、色材を含有したセルロースを含む分散液（A液）を調製する場合、色材およびセルロース分散体さらには必要に応じてその他添加剤を水性媒体中で予め混合し、次いで色材を分散または解凝集を行う。

【0053】具体的には混合、攪拌、混練などの分散処理を実施するが、例えば、横型小型ミル、ボールミル、磨砕機中で複数のノズルを通して少なくとも $3.4 \times 10^4$  MPaの液圧で、液体ジェット相互作用室内を通過させることにより、水性媒体中に色材が均一に分散したセルロースを含む分散液（A液）を製造することができる。B液の調製に関しても、セルロース凝集剤、分散媒体および各種配合成分を混合して溶液または分散液を調製することができる。さらにB液に色材を含有させた場合には、A液の分散処理法に準じて分散液を調製する。

【0054】

【発明の実施の形態】本発明を実施例により更に詳細に説明する。下記実施例及び比較例において、平均粒径、結晶成分の分率、平均重合度（DP）は前述した測定法によって行った。

【0055】

【調製例1】セルロースの水分散体の調製例を示す。5 mm×5 mmのチップに切断したサルファイトパルプシート（DP=760）を、 $-5^{\circ}\text{C}$ で65重量%硫酸水溶液にセルロース濃度が6重量%になるように均一溶解し、セルロースドープを得た。このセルロースドープを、重量で2.5倍量の水中（ $5^{\circ}\text{C}$ ）に攪拌しながら注

① ブラック顔料含有A液

カーボンブラック（RCF45L 三菱化学（株）製）：5.0重量%

セルロース（調製例1のセルロース分散体を使用）：0.5重量%

n-ブチルアルコール：2.0重量%

イオン交換水：92.5重量%

② イエロー顔料含有A液

①のブラック顔料含有A液の調製に使用したカーボンブラックをピグメントイエロー（大日本インキ（株）製 Hansa Yellow 10G）に代えたこと以外は、①のブラック顔料含有A液と同様にして調製した。

③ マゼンタ顔料含有A液

①のブラック顔料含有A液の調製に使用したカーボンブラックをピグメントレッド（大日本インキ（株）製 Hansa Red B）に代えたこと以外は、①のブラック顔料含有A液と同様にして調製した。

④ ブルー顔料含有A液

①のブラック顔料含有A液の調製に使用したカーボンブラックをピグメントブルー15（大日本インキ（株）製 Phthalocyanine Blue B, BS）に代えたこと以外は、①のブラック顔料含有A液と同様にして調製した。

【0057】顔料分散液の分散処理は、所定の成分を調整した配合液に0.3 mmφジルコンビーズを200部加え、東洋精器（株）製 ペイントコンディショナーで

・B液の成分：

アニオン性界面活性剤（ドデシル硫酸ナトリウム）：1重量%

イオン交換水：99重量%

実施例1と同様にして、印字記録を行い、上記画像形成

ぎ、セルロースをフロック状に析出及び凝集させ懸濁液（ $15^{\circ}\text{C}$ ）を得た。この懸濁液を $85^{\circ}\text{C}$ で60分間加水分解し、次いでpHが4以上になるまで十分に水洗と減圧脱水を繰り返し、セルロース濃度が6.5重量%の透明性を帯びた白色のペースト様のゲル状物を得た。このゲル状物をイオン交換水でセルロース濃度4.0重量%に希釈し、ブレンダーで10000 rpmの回転速度で5分間混合した。この希釈後の試料を、超高压ホモジナイザー（Microfluidizer M-110E H型、みづほ工業（株）製、操作圧力 $1.7 \times 10^5$  MPaで4回処理して、透明性の高いセルロース分散体（J1試料）を得た。J1試料のセルロースは、DPが32、 $\alpha_1$ が0.0、 $\alpha_{II}$ が0.31、平均粒子径は $0.28 \mu\text{m}$ であった。以下の組成のセルロースを含有する分散液およびセルロースの凝集剤を含む分散液を調製し、画像性能を評価した。以下に実施例及び比較例を示して、本発明を更に具体的に説明する。

【0056】

【実施例1】＜色材含有セルロースを含有する分散液（A液）＞

・A液の成分：下記の4種を調製した。

30分以上攪拌混合し、配合成分の粒径が約 $1 \mu\text{m}$ 以下になったことを顕微鏡観察により確認し、その後分散液を $5 \mu\text{m}$ のフィルターで加圧濾過してゴミ及び粗大粒子を除去することにより行った。以下同様にして分散処理を行った。

・B液の成分：

無機塩（ $\text{MgCl}_2$ ）：0.1重量%

イオン交換水：99.9重量%

キヤノン製カラーバブルジェットプリンターBJC-820Jを用い、上記のA液とB液の画像形成剤セットの評価を行った。用紙はPPC用紙（キヤノン（株）製）を使用した。上記装置の各インク室に4種類のA液をセットしたうえで、記録紙の印字予定部分に予めB液を付着させた後、1分以内にA液を通常の操作により印刷した。印字テストの際の環境条件は、 $25^{\circ}\text{C}/55\%\text{RH}$ に統一してある。

【0058】

【実施例2】A液としては実施例1と同じ4種のものを使用した。

剤セットの評価を行った。

【0059】

【実施例3】A液としては実施例1と同じ4種のものを使用した。

・B液の成分：

水溶性有機溶剤（エタノール）：60重量%

イオン交換水：40重量%

実施例1と同様にして、印字記録を行い、上記画像形成剤セットの評価を行った。

【0060】

【比較例1】分散液の成分

①ブラックインク

カーボンブラック（実施例1で用いたものと同じ）；

5.0重量%

ヒドロキシエチルセルロース（東京化成（株）製 4000～6500cps（2wt% in water, 25℃））；0.5重量%

n-ブチルアルコール；2重量%

アニオン性界面活性剤（ドデシル硫酸ナトリウム）：1重量%

イオン交換水

：99重量%

上記色材含有セルロース分散液とセルロース凝集剤含有溶液とを用い、実施例1と同様にして、印字記録を行い、画像形成剤の評価を行った。

【0063】表1に実施例1～実施例3及び比較例1～2で得られた評価結果を、下記の評価方法及び評価基準で表す。

1. 画像濃度

イエロー、マゼンタ、ブルー及びブラックの各色顔料含有液を使用してベタ画像を形成し、12時間放置後の反射濃度を反射濃度計マクベスRD915（マクベス社製）にて測定した。評価基準は以下の通りである。

◎；反射濃度が、1.30以上

○；反射濃度が、1.25以上1.30未満

△；反射濃度が、1.15以上1.25未満

×；反射濃度が、1.15未満

2. 定着性

イエロー、マゼンタ、ブルー及びブラックの各色顔料含有液を使用してベタ画像を形成した後、別の白紙をその自重で記録画像の上に重ね、紙の裏側に記録した画像の転写がなくなり、地汚れが発生しなくなるまでの時間を、記録の終了時を時間ゼロとしてこれを基準に測定し、定着性の尺度とした。評価基準は、以下の通りである。

◎；定着性が20秒未満

○；定着性が20秒以上30秒未満

△；定着性が30秒以上40秒未満

×；定着性が40秒以上

【0064】3. 文字品位

ブラック顔料含有液を用いて、ブラックの英数文字を印字し、目視にて鮮映性とフェザリングを評価した。鮮映性が優れ、フェザリングが殆ど目立たないものを◎と

イオン交換水：92.5重量%

イエローインク、マゼンタインク、ブルーインクは、各々実施例1で用いた顔料と同じものを用い、①ブラックインクと同様にして調製した。実施例1で使用したB液を使用せず、A液の代わりに上記インクを用いた以外は実施例1と全く同様の印字及び評価を行った

【0061】

【比較例2】色材含有セルロース分散液（カーボンブラック含有液、イエロー顔料含有液、マゼンタ顔料含有液、ブルー顔料含有液）を、調製例1で得られたセルロース分散体の代わりに、微結晶セルロース（旭化成工業（株）製 セオラスクリーム（平均粒子径3.5μm、DP=200、 $\alpha_I=0.65$ 、 $\alpha_{II}=0$ ））を用いた以外は実施例1と同様に調製した。

【0062】セルロース凝集剤含有溶液としては下記の組成のものを使用した。

し、鮮映性は中程度で、フェザリングがやや目立つが実用上問題ないレベルのものを○とし、それ以下のレベルのものについては×とした。

4. ブリーディング

イエロー、マゼンタ、ブルー及びブラックの各色顔料含有液を使用してベタ画像領域を隣接して印字し、各色の境界部でのブリーディングの程度を目視により観察した。ブリーディングが殆ど発生していないものを◎とし、ブリーディングがやや発生しているが実用上問題ないレベルにあるものを○とし、それ以外のレベルのものは×とした。

【0065】5. 耐水性

イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの各色顔料含有液を使用してベタ画像領域を隣接して英数文字を印字し、1時間放置した後、水温20℃の水道水中へ10秒間浸漬した。その後、水中から取り出し、汚紙を軽く押し当てて記録画像表面の水分を取り、そのまま風乾し、目視にて耐水性を評価した。耐水性評価基準は、以下の通りである。

◎；余白部分への画像形成剤の流れ出しがなく、地汚れが殆ど見られない。又、英数文字の滲みも殆ど発生していない。

○；余白部分への画像形成剤の流れ出しがやや発生し、英数文字がやや滲んではいるが、実用上問題ないレベルである。

×；余白部分への画像形成剤の流れ出しがひどく、地汚れが著しい。又、英数文字の滲みもひどい。

6. 目詰まり

インクジェットプリンターを用いてインクを充填し、10分間連続して英数文字を印刷した。その後、プリンターを停止し、キャップをせずに室温で1週間放置した。

放置後に再び英数文字を印刷し、放置前と同等の印字品質が得られるまでに要した復帰動作の回数を調べた。評価の判定は以下の基準に従った。

◎：0～2回の復帰動作で初期と同等の印字品質が得られた。

○：3～5回の復帰動作で初期と同等の印字品質が得ら

れた。

×：6回の復帰動作で初期と同等の印字品質が得られなかった。

【0066】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
画像濃度	○	○	○	○	○
定着性	◎	◎	◎	○	○
文字品位	◎	◎	◎	○	×
ブリーディング	◎	◎	◎	×	○
耐水性	◎	◎	◎	×	○
目詰まり	◎	◎	◎	◎	×

【0067】表から明らかな様に、実施例では、定着性、文字品位、画像濃度、ブリーディング及び耐水性共に良好な画像が得られ、目詰まりも良好であったのに対し、比較例1では、ブリーディング及び耐水性が、比較例2では、文字品位及び目詰まりにおいて劣っていた。

【0068】

【発明の効果】本発明によれば、紙などへの画像形成、例えば、カラーインクジェット記録などの方法により画像の形成を行った場合に、高速定着性でありながら高印

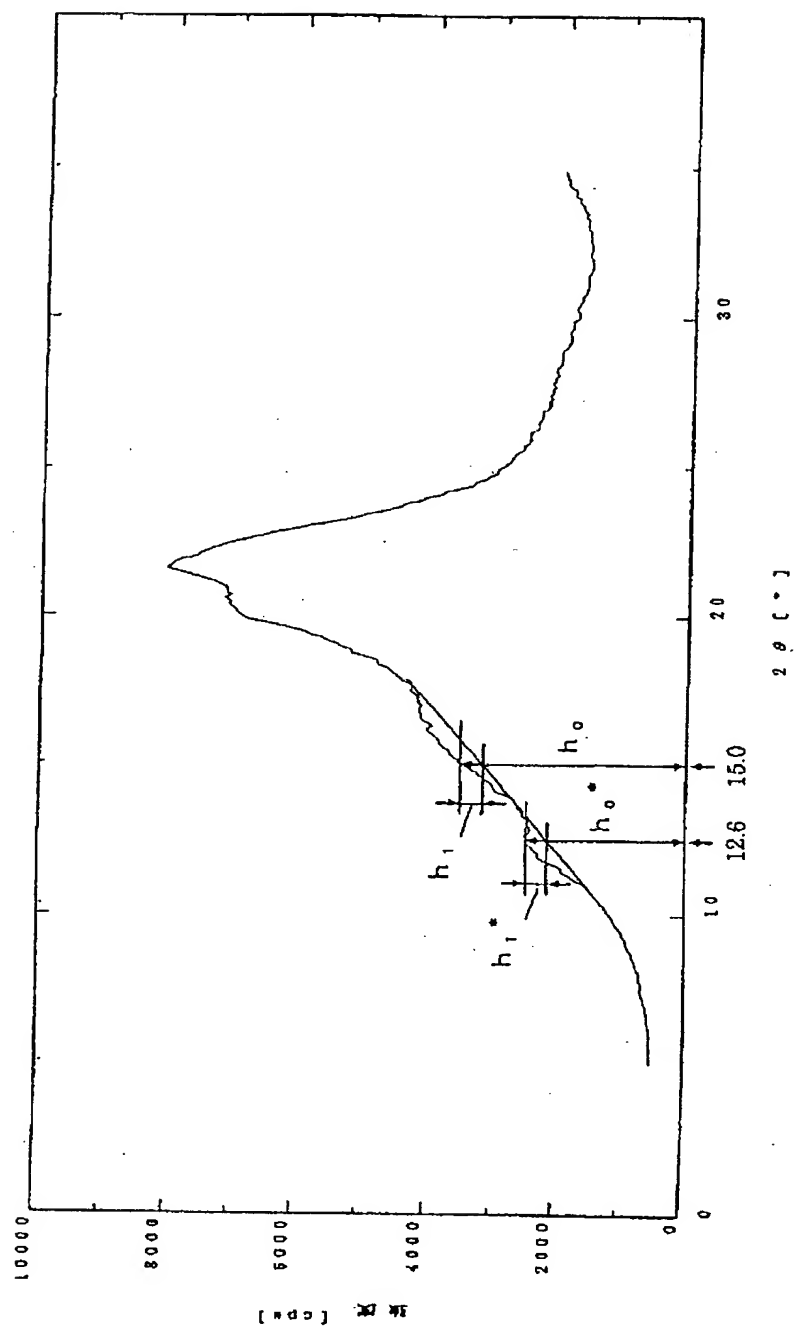
字品位であり十分な画像濃度が得られ、且つベタ画像の均一性も高く、ブリードレスで色再現性が良好な高精細な画像が得られ、しかも以上の様な優れた画像が耐水性を完全に満足し得る優れた画像の形成が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】セルロースⅠ型結晶成分の分率( $\alpha_I$ )およびⅡ型結晶成分の分率( $\alpha_{II}$ )の求め方を示す模式図である。



【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 FC02

2H086 BA02 BA52 BA55 BA59 BA62

4J039 AB02 BA04 BA06 BA13 BA35

BE01 BE02 BE03 BE04 BE05

BE12 BE22 BE33 CA06 EA28

EA38 EA41 EA43 GA24